

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

STUDIUM FÁZOVÝCH PŘEMĚN V HUMINOVÝCH LÁTKÁCH

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

LUCIE GREBÍKOVÁ

BRNO 2008



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE
FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

STUDIUM FÁZOVÝCH PŘEMĚN V HUMINOVÝCH LÁTKÁCH

STUDY ON PHASE TRANSITIONS IN HUMIC SUBSTANCES

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

LUCIE GREBÍKOVÁ

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

Ing. JIŘÍ KUČERÍK, Ph.D.

BRNO 2008



Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

Zadání bakalářské práce

Číslo bakalářské práce	FCH-BAK0169/2007	Akademický rok: 2007/2008
Ústav	Ústav fyzikální a spotřební chemie	
Student(ka)	Grebíková Lucie	
Studijní program	Chemie a chemické technologie (B2801)	
Studijní obor	Spotřební chemie (2806R002)	
Vedoucí bakalářské práce	Ing. Jiří Kučerík, Ph.D.	
Konzultanti bakalářské práce	Ing. Petra Bursáková	

Název bakalářské práce:

Studium fázových přeměn v huminových látkách

Zadání bakalářské práce:

1. Literární rešerše na téma fázové přeměny v huminových látkách.
2. Extrakce a příprava huminových látek.
3. Seznámení se s metodami termické analýzy.
4. Provedení předběžných experimentů.

Termín odevzdání bakalářské práce: 30.5.2008

Bakalářská práce se odevzdává ve třech exemplářích na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu bakalářské práce. Toto zadání je přílohou bakalářské práce.

Lucie Grebíková
student(ka)

Ing. Jiří Kučerík, Ph.D.
Vedoucí práce

Ředitel ústavu

V Brně, dne 1.12.2007

doc. Ing. Jaromír Havlica, CSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Cílem práce bylo zmapovat možnosti využití teplotně modulované diferenční kompenzační kalorimetrie (TMDSC) při studiu fázových přeměn v huminových látkách, především huminových kyselinách (HA). Studium literatury naznačilo určité možnosti v této oblasti, proto byly v prvním kroku studovány huminové standardy. Získané výsledky ukázaly rozdílné hodnoty v porovnání s již publikovanými daty. Cílem další části bylo ozřejmit funkci a povahu studovaných domén v huminových kyselinách z jihomoravského a severočeského lignitu. Sekvenčně byly vyextrahovány specifické molekulární frakce huminových kyselin a průběžně monitorovány změny ve fyzikální struktuře HA s ohledem na povahu extrahovaných frakcí. TMDSC analýza odhalila existenci skelného přechodu a poukázala na možnost sublimace volatilních částí HA. Byl pozorován posun teploty skelného přechodu u zbytků po separaci jednotlivých molekulárních frakcí v porovnání s původním vzorkem HA. Posuny teplot nebyly velké, z čehož je možné usuzovat, že separace jednotlivých frakcí ovlivnila především okolí studovaných domén, než domény samotné.

ABSTRACT

The aim of this thesis was to examine the potential application of temperature modulated differential scanning calorimetry (TMDSC) in study on phase transitions in humic substances, especially humic acids (HA). A perusal of literature has suggested certain possibilities in such kind of research and therefore the first step was focused on the study of humic standards. Experimental data obtained in this work were in contrast to data published previously. The goal of the next part was to shed light on the function and nature of studied domains in HA extracted from South-Moravian and North-Bohemian lignites. Specific molecular fractions were sequentially extracted from lignite HA and the changes in physical structure of solid rests were simultaneously monitored with respect to the chemical character of extracted fractions. The TMDSC analysis revealed the existence of glass transition and indicated the occurrence of sublimation of volatile moieties at elevated temperatures. A shift of the glass transition temperature in solid HA residues in comparison with original HA samples was observed. The shifts in temperature were not dramatic which indicated that the separation of particular molecular fractions has influenced predominantly the close proximity of domains than the domains themselves.

KLÍČOVÁ SLOVA

Huminové látky, fázové přeměny, termická analýza

KEYWORDS

Humic substances, phase transitions, thermal analysis

GREBÍKOVÁ, L. Studium fázových přeměn v huminových látkách. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2008. 53 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Jiří Kučerík, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracovala samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citovala. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkana FCH VUT.

.....

podpis studenta

Ráda bych tímto poděkovala vedoucímu mé bakalářské práce Ing. Jiřímu Kučeríkovi, Ph.D. za pomoc, podnětné rady při psaní bakalářské práce a zejména za trpělivost při řešení experimentální části práce. Velké díky patří také Ing. Jiřímu Kislingerovi za pomoc při korekci této práce.

OBSAH

ÚVOD	6
1 TEORETICKÁ ČÁST	7
1.1 Lignit	7
1.1.1 Lignit jako materiálový systém	8
1.2 Huminové látky	9
1.2.1 Rozdělení huminových látek a jejich vlastnosti	9
1.2.2 Využití huminových látek	11
1.2.3 Huminové kyseliny	12
1.2.4 Fulvokyseliny	14
1.2.5 Humin	14
1.3 Fázové přechody	15
1.3.1 Fázové přechody I. řádu	16
1.3.2 Fázové přechody II. řádu	16
1.3.3 Skelný přechod	17
1.4 Termická analýza	22
1.4.1 Diferenční kompenzační kalorimetrie (DSC)	23
1.4.2 Teplotně modulovaná diferenční kompenzační kalorimetrie (TMDSC)	24
2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	26
2.1 Standardy huminových kyselin	26
2.2 Extrakce huminových kyselin	26
2.3 Separace molekulárních frakcí z HA	26
2.4 Postup měření při TMDSC	27
3 VÝSLEDKY A DISKUZE	28
3.1 Standardy huminových kyselin	28
3.2 Termická analýza vzorků HA	30
3.2.1 Vzorky HA z jihomoravského lignitu (JM HA)	30
3.2.2 Vzorky HA ze severočeského lignitu (SC HA)	32
4 ZÁVĚR	33
5 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ	34
6 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ	37
7 SEZNAM PŘÍLOH	39
7.1 Příloha I	39
7.2 Příloha II	39
7.3 Příloha III	39
PŘÍLOHA I	40
PŘÍLOHA II	41
PŘÍLOHA III	47

ÚVOD

Huminové látky (HS) jsou nejhojněji rozšířené přírodní organické sloučeniny na zemském povrchu, vznikající při rozkladu rostlinných a odumřelých živočišných tkání. Jednou z důležitých frakcí HS jsou huminové kyseliny (HA), které silně ovlivňují osud kationtů stopových kovů a organických kontaminantů v půdách a vodním prostředí. Přispívají k životně důležitým vlastnostem půd, zahrnující vylučování, mobilizaci a oxidativní nebo redukční transformaci molekul organických xenobiotik.

Všechny makromolekuly vykazují odlišné termodynamické vlastnosti, které se mohou projevat podstatnými rozdíly v jejich fyzikální struktuře a mechanickém chování. Jednou z těchto vlastností je i například skelný přechod. Cílem této práce je proto studium chování HA z termodynamického pohledu a ověření možnosti užití teplotně modulované diferenční kompenzační kalorimetrie (TMDSC) pro stanovení skelného přechodu a případně dalších fyzikálně-chemických jevů souvisejících s unikátní strukturou HA. Jelikož HA představují silně heterogenní směs organických molekul, separace jednotlivých frakcí z HA by měla umožnit posouzení role jednotlivých molekulárních frakcí při těchto procesech, sledováním posunu v teplotách a entalpiích jednotlivých procesů.

1 TEORETICKÁ ČÁST

1.1 Lignit

Lignit představuje geologicky nejmladší typ uhlí. Patří mezi tzv. kaustobiolity, tedy hmoty s různým stupněm prouhelnění původní fytohmoty. Stupněm prouhelnění leží zhruba mezi rašelinou a hnědým uhlím. Lignit je charakteristický zřetelně zachovanou strukturou dřeva. Právě toto relativní mládí lignitu (uvnitř skupiny kaustobiolitů) je příčinou jeho zajímavých kvalitativních ukazatelů, mezi které patří zejména jeho přirozená sorpční schopnost a poměrně vysoký obsah huminových kyselin.

Lignit se v současné době těží v České republice na jižní Moravě v okolí Mikulčic. Jihomoravský lignit, stejně jako uhlí obecně, se využívá snad výhradně jako palivo. Jako palivo je tento lignit málo kvalitní. Jihomoravské ložisko obsahuje vysoký podíl vody a má také relativně vysoký obsah popela. Složení uvádí Tabulka 1. Spalování lignitu, stejně jako spalování jakéhokoli uhlí, však v každém případě představuje plýtvání cennou chemickou surovinou.

Aplikace lignitických sorbentů směřují do úpravárenství vod, odstraňování těžkých kovů z nejrůznějších zdrojů, se speciálním zřetelem ke rtuti, zachycování organických polutantů z kapalného prostředí a dokonce i oxidů dusíku ze vzduchu. Lignit vykazuje různou selektivitu k různým kovům [1].

Tabulka 1 Složení jihomoravského lignitu [2]

Látka	[hm. %]
Voda	48,0–50,0
Popel	11,6–13,2
Hořlavina	39,1–40,3
H	~2,15
C	25,91
O	10,92
S celková	0,81
S organická	0,48
S pyritová	0,27
N	~0,32
Halogenidy	<0,01

1.1.1 Lignit jako materiálový systém

Lignit můžeme definovat jako přechodný organicko–minerální substrát na cestě přeměny od rostlinné fytohmoty do vysokého stupně dehydrogenovaného/dehydratovaného a současně deoxidovaného uhlí. Jedná se o morfologicky a molekulárně polydisperzní systém obsahující:

- komplex cyklano/aromatických sloučenin s významnými reaktivními skupinami,
- velké množství vody situované jednak ve volném objemu lignitických partikulí (póry, mikrotrhliny původní mezibuněčné prostory pletivového systému mateřské hmoty), a také vodu fyzikálně vázanou na oxidované uhlíkaté struktury,
- partikulární minerální útvary na bázi sloučenin křemíku, hliníku, železa a dalších prvků,
- makroskopické složky náhodného původu a výskytu

Fyzikální model struktury lignitu zahrnuje:

- vláknité, destičkové a různě prostorově symetrické i nesymetrické složky o různém stupni prouhelnění,
- mikro– a makrodisipace příměsí,
- volný vnitřní objem zahrnující: kapiláry, mikrotrhliny, vakuoly.

Lignit tedy představuje složitý makromolekulární komplex především polyelektrolytů polysacharidů, polyaromátů, uhlíkatých řetězců modifikovaných sirnými a dusíkatými skupinami, obsahujících kyslíkaté články spojené s hlavními řetězci.

Lignit jako složitý makromolekulární systém získal v procesu transformace původní rostlinné hmoty specifické povrchové vlastnosti dané:

- chemickým složením,
- volným objemem mezi orientovanými složkami materiálu (kapiláry, mikrotrhliny),
- členitým povrchem se situovanými defekty (paramagnetické radikály, volné valence, ionizovatelné skupiny),
- nerovnovážnou a nerovnoměrnou disipací napětí,
- přítomností orientovaných molekul vody jako základního peptizačního činidla.

Uvedené povrchové vlastnosti předurčují lignit jako sorbent samotný, případně po vhodné úpravě. Lignit je z fyzikálně–chemického hlediska disperzní systém tvořený průnikem několika strukturních prvků, navzájem propojených především prostřednictvím vody jako samostatné disperzní složky nebo disperzního prostředí. Vzájemná adheze jednotlivých složek má původ jednak ve struktuře výchozí fytoplazmy, a jednak v kompresi hmot při geologickém tvarování prouhelnujících se vrstev [2].

1.2 Huminové látky

Huminové látky (HS) jsou přírodní organický materiál vzniklý chemickým a biologickým rozkladem organické hmoty a případnou syntetickou činností mikroorganismů. Přirozeně se vyskytují zejména v sedimentech, půdách, rašelině, hnědém uhlí, lignitu a v některých dalších materiálech [3].

Pojem „humus“ pochází od Římanů, kdy byl obecně užíván k popisu půdy jako celku. Později byl tento pojem užit k označení půdní organické hmoty a kompostu, nebo pro různé části této organické hmoty, právě tak jako pro komplexy vytvořené působením chemických činidel na širokou paletu organických látek [4].

Ačkoli proces tvorby huminových látek byl studován po dlouhou dobu, jejich tvorba je stále předmětem dlouhodobého a pokračujícího výzkumu. Některé teorie přetrvaly po několik let; například ligninová a polyfenolová teorie. Polyfenoly se získávají většinou z ligninu během jeho biodegradace, a pravděpodobně hrají klíčovou roli v procesu tvorby. Polyfenoly jsou rovněž považovány za hlavní prekurzory při tvorbě huminových látek z některých rostlin, které neobsahují mnoho ligninu a/nebo z rostlin, které lignin neobsahují vůbec.

Systém huminových látek je tvořen asociací různých složek, přítomných v procesu humifikace, jako jsou aminokyseliny, ligniny, pektiny a polysacharidy, prostřednictvím intermolekulárních sil (donor–akceptorové, iontové, hydrofilní a hydrofobní) [4].

Humifikace je oxidační proces, který zahrnuje aromatické a kondenzační reakce v půdním prostředí [5].

Je evidentní, že mechanismus tvorby huminových látek může být poněkud odlišný, závisející na geografických, klimatických, fyzikálních a biologických okolnostech. Tyto sloučeniny mohou být tvořeny několika způsoby a role ligninu je důležitá ve většině těchto procesů [4].

1.2.1 Rozdělení huminových látek a jejich vlastnosti

Tradiční pohled popisuje HS jako polydisperzní makromolekulární polymery, jejichž molekulová váha se pohybuje od 500 do více než 10^6 Daltonů, uspořádané jednak v nepravidelné spirále, nebo v micelární konformaci. Současný výzkum přinesl nový náhled do molekulární struktury huminových látek, která je popsána jako supramolekulární uspořádání různě malých a heterogenních molekul, které nejsou vázány kovalentními vazbami, ale jsou stabilizovány pouze slabými silami, jako např. disperzní hydrofobní interakce (van der Waalsovy, π – π , CH– π vazby) a vodíkové můstky.

V huminových supramolekulárních útvech určují intermolekulární síly konformační strukturu HS a komplexnost mnohonásobných nekovalentních interakcí podmiňuje jejich reaktivitu [6].

Huminové látky mohou tedy tvořit i micelární struktury. Zkoumání těchto samých interakcí, které podporují supramolekulární sdružování, vede k rozvinutí micelárního modelu huminových látek, ve kterém intra– a intermolekulární organizace tvoří vnitřní hydrofobní regiony separované od vodního prostředí vnějšími hydrofilními vrstvami, analogicky k micelám tvořenými detergenty ve vodných roztocích [8].

Navzdory nedostatkům důkazů, mnoho důvodů vede vědeckou komunitu k přijetí polymerního konceptu HS. Jeden z těchto důvodů leží v přijetí Staudingerova popisu

makromolekulárních polymerů působících v živých buněčných systémech. Staudingerův koncept předpokládá, že HS jsou polymery biologicky syntetizovány ze složek rostlinných tkání, přestože HS pochází z odumřelých buněk spíše než z buněčné biosyntézy, jak se udává u jiných biomolekul. Rychlá degradace a rozklad biopolymerů uvolněných při rozpadu buňky (buněčné lýze) po její smrti v půdě je v současné době uznávaným procesem jak z biologické, tak termodynamické perspektivy. Překvapivě, Staudingerův pohled s ohledem na makromolekularitu je stále obhajován zastánci polymerní povahy HS.

Dalším důvodem pro přijetí polymerního konceptu je to, že polymerní struktura může vysvětlit relativně vysokou stabilitu HS v půdě (spíše než úvahy o fyzikální a chemické ochraně, která je poskytována, např. interakcí s anorganickými částicemi v půdě).

Navíc, klasická hypotéza tvorby HS kondenzací mezi aminokyselinami a složkami degradovaného ligninu podporuje předpoklad, že HS mají polymerní strukturu podobnou jako lignin. Je známo, že je lignin polydisperzní v molekulové hmotnosti, s hodnotami v rozsahu od méně než 1 000 do několika milionů Da a jeho odolnost vůči mikrobiální degradaci v půdě byla opakovaně připsána jeho molekulární struktuře [6].

HS jsou velmi komplexní směsi, které nemají jednotný vzorec. Pokusy ozřejmit strukturu HS jsou patrně již mnoho desetiletí. Po roce 1970 bylo navrženo několik vzorců pro huminové a fulvinové kyseliny Steinem, Haworthem, Stevensonem, Schultenem a Schnitzerem, atd. Tyto návrhy jsou předně založeny na úvaze o produktech chemické a pyrolytické degradace huminových a fulvinových kyselin. Zmíněné struktury neexistují, neboť HS jsou téměř výhradně směsí rostlinných složek a složek mikroorganismů a jejich mikrobiálních dekompozičních produktů. Přesné složení jednotlivých HS závisí na velkém množství faktorů [7].

Huminové látky mohou být rozděleny do tří kategorií, které jsou operativně definovány a založeny na jejich rozpustnosti v zásadách a kyselinách [9,10]: (I) huminové kyseliny (HA), které jsou rozpustné ve zředěné zásadě, ale sráží se po okyselení zásaditého extraktu; (II) fulvinové kyseliny (FA), které jsou takovou huminovou frakcí, která zůstává v roztoku, jestliže je alkalický extrakt okyselen, to znamená, že je rozpustná jak ve zředěné zásadě, tak ve zředěné kyselině; a (III) huminy, které jsou takovou huminovou frakcí, která nemůže být extrahována z půd zředěnou bází nebo kyselinou [10].

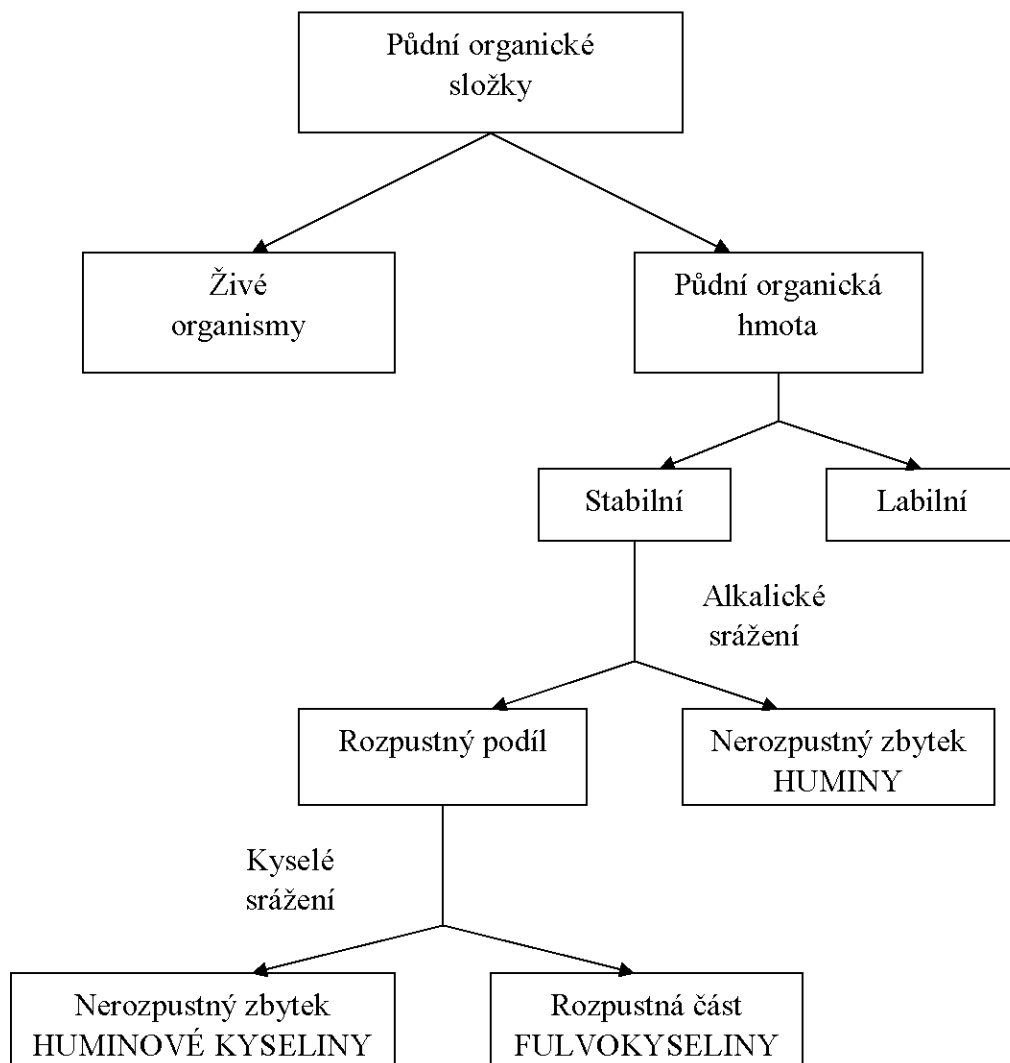
Rozpustnost huminových frakcí je blízce spojena s molekulovou hmotností, komplikovaností strukturálního větvení, molekulární polaritou a chemickým složením [11].

Obecné schéma dělení huminových látek dle jejich rozpustnosti je uvedeno na Obr.1.

Huminové látky silně ovlivňují osud kationtů stopových kovů a organických kontaminantů v půdách a vodním prostředí. Mobilita huminových látek v půdách a vodách silně závisí na jejich náboji, protože koloidní stabilita huminových kyselin souvisí s jejich nábojem. Náboj huminových a fulvinových kyselin je řízen typem a množstvím funkčních skupin.

Protože se huminové a fulvinové kyseliny chovají jako polydisperzní směsi přírodních organických polyelektrolytů s rozdílnými funkčními skupinami, je nezbytné mít informace o chemickém složení huminových a fulvinových kyselin, abychom pochopili chování související s jejich nábojem.

Záporný náboj huminových látek plynoucí z deprotonace kyselých funkčních skupin obecně roste s rostoucím pH a rostoucí iontovou silou. Při daném pH a iontové síle, frakce fulvinových kyselin vykazují mnohem vyšší negativní náboj než frakce huminových kyselin [12].



Obr. 1 Schéma dělení huminových látek v závislosti na jejich rozpustnosti

1.2.2 Využití huminových látek

Huminové látky jsou nejdůležitějším zdrojem organického uhlíku v životním prostředí. Jejich koloidální charakter a vysoká povrchová funkčnost je činí výbornými adsorbenty, vykazují vysokou kapacitu pro zachycení iontových a molekulárních polutantů a pro usnadnění procesů jejich mobilizace a imobilizace v životním prostředí. Přispívají k rostlinnému růstu, jsou zodpovědné za strukturu a fyzikálně-chemické vlastnosti půdy [11].

V současnosti mají huminové látky poměrně rozsáhlé využití, které je možné rozdělit na následující oblasti: aplikace v zemědělství, průmyslové použití, využití v oblasti ochrany životního prostředí, farmakologické použití a využití jako palivo [3].

Přírodní organické koloidy (humínové a fulvínové kyseliny) jsou důležité, protože tvoří vodorozpustné komplexy s mnoha kovy zahrnující radionuklidy. Mohou být důležité jako transportní činidla radionuklidů ze životního prostředí. Hlavním úkolem huminových látek v chemii životního prostředí je odstraňovat toxické kovy, antropogenní toxické chemikálie a další polutanty z vody. Díky jejich polyfunkčnosti jsou huminové látky jedny z nejvýkonnějších chelatačních činidel mezi přírodními organickými látkami [4].

1.2.3 Huminové kyseliny

Huminové kyseliny (HA) jsou hlavní součástí hnědých uhlí a rašeliny. Vyskytují se jednak volně a jednak vázané na různé kovy, např. vápník, hliník nebo železo [2]. Jiným zdrojem HA je Leonardite. Hnědé uhlí a Leonardite obsahují až 80% extrahovatelných HA, které se podobají půdním HA, ale jsou více aromatické [5].

Původně se uvažovalo, že se relativní molekulové hmotnosti HA pohybují ve velmi širokém intervalu, s rozsahem až do 10^6 Da [2]. Dle novějšího pohledu jsou huminové kyseliny složeny ze směsi molekul mnohem nižší molekulové hmotnosti, než se dříve v literatuře předpokládalo. Složky HA jsou sloučeniny malé molekulové hmotnosti (do 2 000 Da), jež se shlukují krok po kroku za vzniku agregátu a supramolekuly větší molekulové hmotnosti.

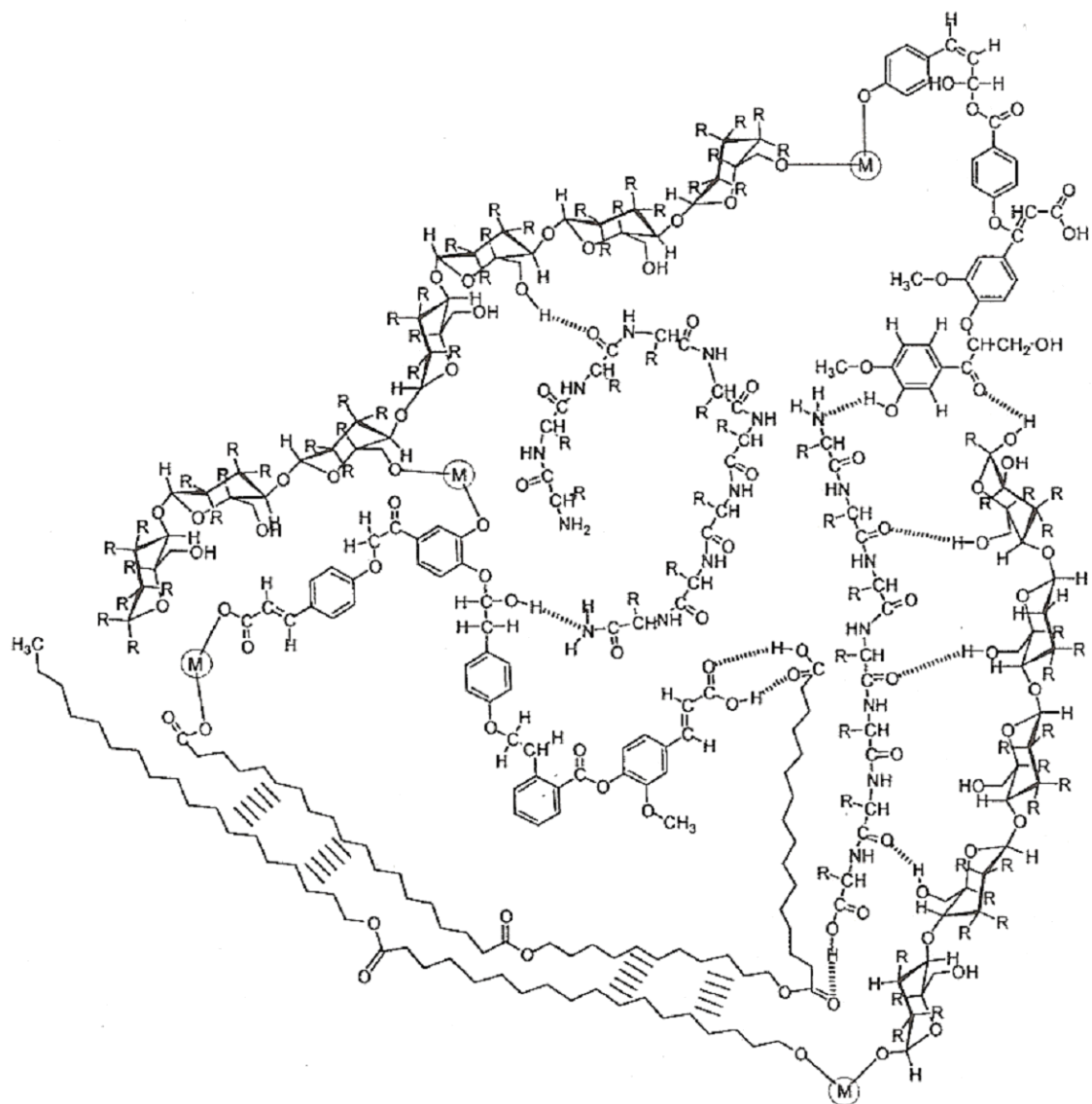
HA pomáhají rozbíjet jíl a kompaktní půdy, pomáhají v přenosu mikronutrientů z půdy k rostlině, zvyšují zadržování vody, zvyšují rychlost klíčení semen a stimulují rozvoj mikroflóry v půdách. Huminové kyseliny zpomalují vypařování vody z půd [4].

1.2.3.1 Struktura huminových kyselin

Huminové kyseliny se dají charakterizovat jako látky skládající se z různých aromatických látek s alifatickými, kyslíkovými, dusíkovými a sírnými můstky, mající různé alifatické, peptidické i lipidické povrchové řetězce a chemicky aktivní funkční skupiny. Mohou být popsány jako heterogenní směs organických látek, obsahující karboxylové a fenolické hydroxylové skupiny ve své struktuře. Společným znakem těchto sloučenin je jejich velká stabilita vůči degradaci a koloidní charakter [2].

HA jsou tvořeny asociacemi převážně hydrofobních sloučenin (polymethylenové řetězce, mastné kyseliny, steroidy), které jsou stabilizovány při neutrálním pH hydrofobními disperzními silami (van der Waalsovy, π - π , CH- π vazby). Velikost jejich konformace postupně roste, když se stále více tvoří intermolekulární vodíkové můstky při nižších hodnotách pH, až do jejich koagulace [6].

Ve struktuře huminových kyselin jsou zabudovány aromatické a hydroaromatické di-, tri- a tetrakyseliny. Huminové kyseliny jsou obecně považovány za komplexní aromatické (makro)molekuly, kde spojení mezi aromatickými skupinami zajišťují aminokyseliny, aminocukry, peptidy a alifatické sloučeniny. Hypotetická struktura huminové kyseliny uvedená na Obr. 2 obsahuje volné a vázané fenolické -OH skupiny, chinonové struktury, dusíkové a kyslíkové atomy ve funkci můstků a karboxylové skupiny umístěné na aromatických kruzích. Huminové kyseliny vykazují polyaniontový charakter a mohou vázat ionty různými mechanismy (jak chemickými, tak fyzikálními) [3].



Obr. 2 Hypotetický strukturní vzorec HA, M značí kation kovu [13]

1.2.3.2 Chemické a fyzikální vlastnosti huminových kyselin

HA ve své molekulové struktuře obsahují jak hydrofobní, tak i hydrofilní oblasti, a proto mohou být adsorbovány na povrchu mnohých částic. V důsledku toho mají vliv na takové procesy jako je rozpustnost, koagulační vlastnost a růst krystalů. Mají acidobazické vlastnosti v široké oblasti pH a řadu pozoruhodných fyzikálních vlastností, jako jsou jejich agregační schopnosti, konformační změny i povrchově aktivní chování [2].

Půdní HA jsou redoxní polymery. Přestože mohou působit jako oxidační a redukční činidla, v přírodních podmínkách vystupují nejčastěji jako redukční činidla [5].

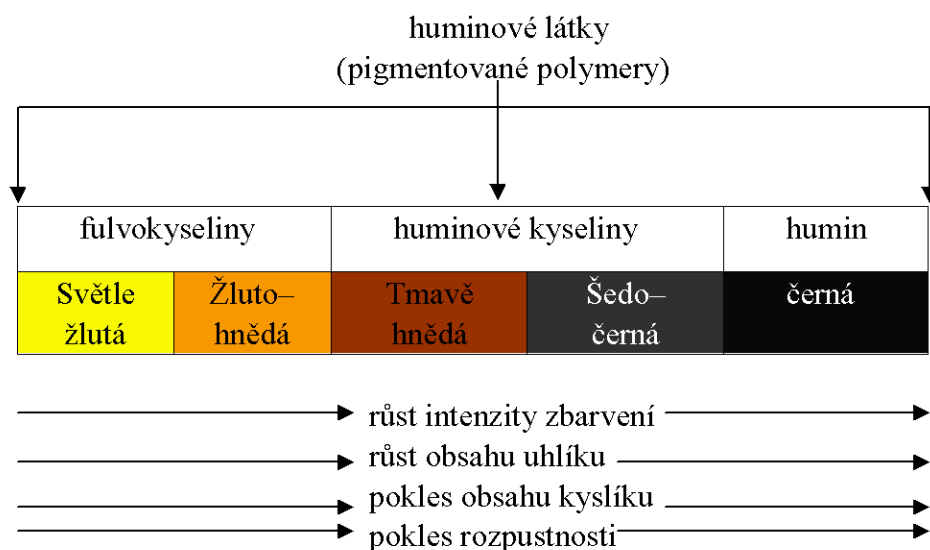
Analýzy elementárních a funkčních skupin HA a FA z mnoha půd na zemském povrchu ukazují tyto rozdíly mezi následujícími materiály: (a) HA obsahují více C, ale méně O než FA (Obr.3), (b) HA obsahují více H, N a S než FA, (c) celková acidita a obsah -COOH u FA je znatelně vyšší než u HA, (d) FA jsou bohatší na fenolické -OH a keto C=O skupiny než HA, ale ty obsahují více chinonových C=O skupin na jednotku [10].

1.2.4 Fulvokyseliny

Fulvokyseliny, nebo též fulvinové kyseliny, jsou méně polydisperzní a více hydrofilní v porovnání s huminovými kyselinami. Tyto vlastnosti s úplnou rozpustností těchto kyselin ve vodě při $\text{pH} > 1$ a s polyelektrolytickým charakterem vodných roztoků způsobuje vyšší chemickou a fyzikálně-chemickou aktivitu fulvokyselin [2].

FA mohou být považovány za „asociace“ malých hydrofilních molekul, ve kterých je dost kyselých funkčních skupin k udržení fulvinových „shluků“ případně i jednotlivých molekul rozptýlených v roztoku při každém pH [6].

Zabarvení fulvokyselin se pohybuje v rozmezí od světle žlutého do žlutohnědého [3].



Obr.3 Vlastnosti huminových látek [3]

1.2.5 Humín

Humín představuje takovou frakci huminových látek, která se ve vodě nerozpouští ani při kyselé ani při alkalické hodnotě pH . Humín vykazuje černou barvu [3].

Z analytických dat publikovaných o humínu se zdá, že huminy jsou podobné HA, až na to, že huminy jsou silně chelatované na kovy a vázané na jíl, stávající se tím nerozpustnými [10].

Jako důsledek nerozpustnosti humínu, fyzikální a chemická povaha humínu je nejméně pochopena ze všech tří frakcí. Kromě toho, humín zahrnuje nezměněné (neupravené) a málo změněné biopolymery jako lignin a polysacharidy, minerálně vázané lipidy, látky podobné huminovým kyselinám, kerogen a vysoce aromatický uhlík (black carbon, charcoal). Také obsahuje sacharidy, proteiny a estery, které mohou být odstraněny a odseparovány za pomoci hydrolýzy při nízkém pH .

Humín tvoří pevné zbytky, které zůstávají po centrifugaci alkalického extraktu vzorku [9].

1.3 Fázové přechody

Tradičně je fáze definovaná za termodynamických podmínek jako stav hmoty, která je veskrze uniformní, nejen v chemickém složení, ale také ve fyzikálním stavu. Jinými slovy, fáze se skládá z homogenního, makroskopického objemu hmoty, separovaného od dobře definovaného povrchu zanedbatelného vlivu na fázové vlastnosti.

Domény ve vzorku, které se liší ve složení nebo ve fyzikálním stavu, se uvažují jako odlišné fáze.

V případě, kde jsou dvě fáze v kontaktu a v rovnováze, stabilita obou fází musí být stejná. To vyžaduje, že dvě volné entalpie na mol, G' , musí být stejné při dané teplotě a tlaku. Vedle toho, každá infinitezimální změna dG' každé fáze musí také být stejná, tak aby rovnováha byla stabilní. Jestliže změny dG' jsou vyjádřeny na mol, není zde změna v počtu molů, n , a každá strana rovnice má jen dva členy. Tato rovnice poskytuje jen jednu nezávislou volbu mezi dvěma proměnnými T a p , to jest, jestliže jsou dvě fáze v kontaktu a v rovnováze, je zde jen jeden stupeň volnosti pro jednosložkový systém [14]. Toto tvrzení se nazývá Gibbsovo fázové pravidlo a obecně může být zapsáno: $\nu = k - f + 2$, kde f je počet fází, ν je počet stupňů volnosti soustavy, k je počet složek a 2 reprezentuje dvě proměnné T a p [15].

Pro jednosložkový systém, žádný stupeň volnosti nebo nezávisle měnitelné proměnné nejsou možné pro tři fáze v kontaktu. V p - T diagramu je tato situace reprezentována trojným bodem.

Definice složek pro lineární makromolekuly je poněkud složitější. Musí se rozlišit mezi procesy, které se uskutečňují s částmi molekul, kdy se jedná o silně spojené složky, které musí držet svou pozici uvnitř molekuly, a procesy s celými molekulami, kde jsou jen slabě vázané složky, které se mohou jednoduše oddělit.

Nejrozsáhlejší přechody jsou tání a vypařování. Zahrnují snížení uspořádání, v případě tání a změnu z kondenzovaného do zředěného stavu, v případě vypařování. K zachování rovnováhy během přechodu, změna Gibbsovy energie ΔG , musí být nulová. Derivace ΔG podle teploty na druhé straně nebude nulová. To naznačuje cestu, jak charakterizovat přechody termodynamicky. Ehrenfest navrhl, že přechod pro který $\partial \Delta G / \partial T = -\Delta S$ není rovno nule, bude nazván přechodem prvního řádu. Přechod druhého řádu bude mít analogicky první derivaci $\partial \Delta G / \partial T$ rovnou nule, ale druhá derivace $\partial^2 \Delta G / \partial T^2$ nula nebude [14]. Formálně, jestliže funkce Gibbsovy energie je nespojitá při teplotě přeměny, jedná se o přeměnu prvního řádu, jestliže ne, pak je vyššího řádu [16].

Fázové přeměny (přechody) se vyznačují nespojitou změnou některé vlastnosti soustavy, nastávající při jistých, přesně určených hodnotách teploty a tlaku [15].

1.3.1 Fázové přechody I. řádu

Pro termodynamické přechody prvního řádu, jako je teplota tání nebo varu, jsou zřetelné změny entropie, objemu a především entalpie. To může být matematicky vyjádřeno členy první derivace Gibbsovy volné energie vzhledem k teplotě (při konstantním tlaku) nebo tlaku (při konstantní teplotě):

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P &= -S \\ \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T &= V\end{aligned}\quad (1)$$

Entropie je vlastnost, kterou nelze měřit přímo, proto vhodnější forma první derivace je vzhledem k inverzní teplotě [17]:

$$\left(\frac{\partial(G/T)}{\partial(1/T)}\right)_P = H \quad (2)$$

Příklady fázové přeměny prvního řádu jsou var, sublimace a tuhnutí. Při užití bodu tání pevné látky jako příkladu přechodu prvního řádu, je způsobena velká nespojitost v entalpii v bodu tání latentním teplem absorbovaným pro strukturální změny při přechodu. Během této periody tepelná kapacita je nekonečná, protože všechno vložené teplo přispívá k přeměně a ne k růstu teploty [16].

1.3.2 Fázové přechody II. řádu

Druhá derivace volné energie poskytuje vyjádření pro termodynamické přechody druhého řádu, zahrnující specifickou tepelnou kapacitu (C_P), kompresibilitu (k) a koeficient teplotní roztažnosti (α); každý z nich může být určen experimentálně [17]:

$$\begin{aligned}\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P\right]_P &= \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_P = \frac{\partial}{\partial T}(-S)_P = -\frac{C_P}{T} \\ \left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T\right]_T &= \left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2}\right)_T = \frac{\partial}{\partial T}(V)_T = -kV \\ \left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial(G/T)}{\partial(1/T)}\right)_P\right]_P &= \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = C_P \\ \left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T\right]_P &= \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \alpha V\end{aligned}\quad (3)$$

U přechodu druhého řádu není latentní teplo spojené s přeměnou, proto změna tepelné kapacity při kritické teplotě je konečná.

Příkladem přeměny druhého řádu je přechod z nesupravodivosti do supravodivosti při kryogenních teplotách [16].

1.3.3 Skelný přechod

Všechny makromolekuly vykazují odlišné termodynamické vlastnosti, které se mohou projevovat podstatnými rozdíly v jejich fyzikální struktuře a mechanickém chování. Jednou z těchto charakteristik je teplota skelného přechodu, T_g , která značí přechod druhého řádu mezi tvrdým, rigidním skelným stavem a lehkým, flexibilním kaučukovým stavem. Tato charakteristická vlastnost může být měřena použitím diferenční kompenzační kalorimetrie (DSC) [17].

Skelný přechod je přechodem druhého řádu, který se projevuje ostrou, nespojitou změnou specifické tepelné kapacity (C_p) a teplotního koeficientu roztažnosti (α) [18].

$$\left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T \right]_P = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \alpha V \quad \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial (G/T)}{\partial (1/T)} \right)_P \right]_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = C_p \quad (4)$$

Zatímco, dle Hatakeyamy a Quinna, skelný přechod není fázový přechod ani prvního ani druhého řádu, a ani skelný, ani viskózní stav nejsou rovnovážným stavem. Je tvořen amorfními polymery nebo amorfními regiony částečně krystalických polymerů, když se viskózní nebo kaučukovitý stav mění na tvrdý, křehký, skelný stav [19].

Přechod druhého řádu má první derivaci $\partial \Delta G / \partial T$ rovnou nule, ale druhá derivace $\partial^2 \Delta G / \partial T^2$ nula není. Druhá derivace je rovna $\Delta C_p / T$. Tyto podmínky jsou povrchově splněny při skelném přechodu za pevného časového měřítka, ale časová závislost T_g indikuje, že přechod by neměl být považován za rovnovážný.

Ačkoli je skelný přechod povrchně podobný přechodu druhého řádu, je časově a frekvenčně závislý a tudíž není termodynamickým přechodem [14].

Význam existence T_g v přírodních materiálech je omezen nejen na získání informací o makromolekulární struktuře huminových látek, ale může poskytnout hodnotný náhled do sorpčního chování těchto látek.

Skelný přechod je pravděpodobně jak kinetický, tak termodynamický fenomén. Termodynamický člen je odvozen z pozorování změn v termodynamice spojených s přechodem ze skelného do kaučukovitého chování, dokázaných změnami tepelné kapacity, viskozity, dielektrické relaxace nebo koeficientu teplotní roztažnosti. Kinetický příspěvek je odvozen z pozorování změn v teplotě skelného přechodu pro vzorky vystavené odlišné termické historii.

Gibbs–DiMarziova teorie poskytuje vysvětlení spojení pozorovaného termodynamického a kinetického fenoménu. Tato teorie skelného přechodu předpokládá, že každá makromolekula má nejnížší energetickou formu při teplotě T_2 , kde se příspěvek entropie konfigurace do volné energie blíží nule, a konfigurační odchylka od tohoto minimálního energetického stavu se projeví nárůstem vnitřní energie makromolekuly. Při T_2 není dost termické energie k vyvolání většího pohybu segmentů, a tak pod touto teplotou molekula zůstává v nižší energetické konfiguraci.

Teplota, při které molekula přechází z nižší, nekystalické energetické konfigurace do kaučukovitého stavu, je známa jako teplota „pravého“ skelného přechodu.

Při pomalejší rychlosti ohřevu makromolekuly bude pozorována nižší T_g než při rychlejším ohřevu. Pozorovaný skelný přechod je zřetelně ovlivněn teplotním režimem experimentu [17,20].

Teplota skelného přechodu je tedy teplota, která separuje skelný stav od kaučukovitého. T_g značí fázový přechod druhého řádu, při kterém je spojitá funkce volné energie a její první parciální derivace vzhledem ke stavovým proměnným, jako je teplota nebo tlak, ale je zde nespojitost v druhé parciální derivaci volné energie. Tady je proto spojitost v entalpii, entropii nebo objemu, při teplotě přechodu, ale ne při konstantním tlaku v tepelné kapacitě C_p . Tudíž, měření změn C_p s narůstající teplotou poskytuje informace o T_g jako velikost změny C_p , která nastane při přechodu ze skelného do kaučukovitého stavu. Protože kaučukovitý stav připouští větší molekulární pohyb, materiál má větší schopnost rozptylovat teplo a tudíž vykazuje odpovídající vyšší C_p [21].

Jestliže předpokládáme, že skelné přechody jsou v podstatě zásadně termodynamické, pak T_g může být popsána hodnotou teploty, při které nastávají nespojitosti v C_p (vyhodnocením změn tepelné kapacity jako funkce teploty pomocí diferenční kompenzační kalorimetrie) nebo α (měření prostorových změn jako funkce teploty termomechanickou analýzou) [17].

Protože T_g je funkcí makromolekulární mobility, pak změny v makromolekulární struktuře, které zvýší nebo sníží její mobilitu, budou mít podobný efekt na T_g . Například, zvýšené zesíťování omezí řetězcovou mobilitu větších makromolekulárních segmentů, zatímco přitažlivé síly mezi molekulami (měřené prostřednictvím parametru rozpustnosti) vyžadují více termické energie k vyvolání molekulárního pohybu. Tudíž, T_g všeobecně poroste se vzrůstajícím zesíťováním a vzrůstající hustotou kohezní energie σ_p [21].

Faktory ovlivňující mobilitu makromolekuly zahrnují:

- tuhost makromolekuly (více aromatických regionů je obecně více rigidní než alifatické regiony)
- kohezní hustota energie (větší parametry rozpustnosti se obecně shodují s více polárními makromolekulami umožňujícími zvýšení interakčních energií mezi jednotlivými makromolekulárními segmenty)
- hustota zesíťování (zvýšený počet příčných vazeb snižuje mobilitu segmentů)
- molekulová hmotnost (vyšší molekulové váhy inklinují k držení sníženého počtu mobilních koncových skupin) [22].

Vnitřní mobilita makromolekulárního řetězce je primárně ovlivněna velikostí postranního řetězce, nebo substituovanými funkčními skupinami navázanými na jednu z vazeb uhlík–uhlík makromolekulární kostry.

Makromolekuly mající aromatické (uhlí) nebo paralelní vazby v jejich kostře, mají extrémně tvrdé (nehybné) vazby, z čehož vyplývá snížení molekulární mobility a zvýšení T_g [23].

Vedle toho, nárůst volného objemu makromolekuly poskytne větší prostor pro molekulární pohyb a tudíž poskytne „doprovodné“ snížení T_g . Nabobtnání makromolekulárního sorbentu termodynamicky kompatibilním roztokem (mající podobné hodnoty σ_p) bude proto směřovat ke zvýšení volného objemu a nižší T_g [21].

Mobilita polymerních řetězců může být důležitá pro transport sorbovaných hydrofobních organických sloučenin, které mohou být přeneseny z jedné strany na druhou pohybem polymerních řetězců [24].

Skelný přechod je základní vlastností amorfních pevných látek. Rozlišují se dva mechanismy skelného přechodu v huminových půdních vzorcích. Jeden z nich je úzce spojený s vodními vazbami a může být vysvětlen tvorbou a rozpadem zesíťovaných vodních můstků mezi samostatnými břehy. Způsobený jeho pomalým reverzním charakterem, tento přechod plně nereprezentuje klasický skelný přechod. Klasický skelný přechod je však spojen s poklesem matrixové rigidity. Voda v tomto přechodu překvapivě vystupuje v opačném případě jako krátkodobý plastifikátor a dlouhodobý antiplastifikátor v půdní organické hmotě. Druhý přechod může být detekován jen v bezvodém systému a indikuje klasický skelný přechod [25].

Pro změnu konformace jednoduchého polymerního řetězce, jednotlivé C–C vazby se musí stočit z trans do gauche pozice, tj. torzní úhly se musí změnit. Toto je termicky aktivovaný proces. Při nízké teplotě zde není dostatek termické energie využitelné k umožnění změn, tudíž konformace bude nehybnou. Teplota, nad kterou se mohou měnit torzní úhly se nazývá teplota skelného přechodu. Změny v konformaci závisí na časovém režimu [26].

Bylo vypořádováno, že uhlíkatá (uhelná) půdní a sedimentová organická hmota SOM (kerogeny, černé uhlí) s vysokým stupněm diagenetické/antropogenní přeměny, v základě vykazuje vyšší hodnoty T_g než huminově založené SOM (huminové kyseliny, fulvokyseliny), způsobené vyšším stupněm zesíťování, vyšší průměrnou molekulovou váhou, vyšším aromatickým charakterem, vedoucí k odlišné SOM makromolekulární mobilitě a sorpčnímu/desorpčnímu chování [18].

1.3.3.1 Teorie skelného přechodu

Skelný přechod u polymerů je vysvětlován několika způsoby:

- *volnoobjemová teorie*: V amorfním polymeru existuje pouze blízké upořádání, které si představujeme jako uspořádání uvnitř kapaliny. Při teplotách nad T_g existuje v polymeru určitý počet neobsazených míst (děr, vakancí), které umožňují Brownův a mikro-Brownův pohyb. Při zahřátí nad T_g se tvorba děr podílí na objemových změnách polymeru. Podle této teorie dosáhne polymer při T_g určité kritické hodnoty děr, jejichž množství se při dalším ochlazení nemění. Frekvence děr ve skelném stavu je stejná pro všechny polymery.
- *entropická teorie*: Podle této teorie klesá konformační entropie polymeru k nule ještě před dosažením absolutní nuly, což znamená, že přechod z jednoho konformačního stavu do druhého se stává pod T_g málo pravděpodobným.
- Ueberreiter předpokládá, že při skelném přechodu se spotřebovává určité množství entalpie. Vzhledem k nerovnovážnému charakteru skleného přechodu však zůstává v polymeru určité množství vnitřního pnutí. Je-li energie pnutí při odskelnění větší než entalpie skelného přechodu, pak se jeví na kalorimetrické křivce jako přechod druhého druhu, v opačném případě se vytváří endotermický pík charakteristický pro přechod prvního druhu.

Obecně mohou v amorfním polymeru probíhat změny i při teplotách nižší než T_g a to jak po stránce strukturní, tak i po stránce entalpické [27].

1.3.3.2 Faktory ovlivňující skelný přechod

T_g závisí na architektuře polymeru a je několik faktorů ovlivňujících přechod:

Délka řetězce

Každý konec řetězce má jemu odpovídající volný objem. Polymer s kratšími řetězci bude mít více řetězcových konců na jednotku objemu, tudíž zde bude více volného objemu. Odtud T_g pro kratší řetězce bude nižší než T_g pro dlouhé řetězce.

Flexibilita řetězce

Polymer s kostrou, která vykazuje větší flexibilitu bude mít nižší T_g . To je proto, že aktivační energie pro konformační změny je nižší. Tudíž konformační změny se mohou uskutečňovat při nižších teplotách.

Vedlejší skupiny

Větší vedlejší skupiny mohou překážet vazebné rotaci více než malé, a proto způsobí zvýšení T_g . Polární skupiny jako $-\text{Cl}$, $-\text{CN}$ nebo $-\text{OH}$ mají nejsilnější efekt.

Větvení

Polymery s rozsáhlejším větvením mají více řetězcových konců, tudíž mají více volného objemu, který snižuje T_g , ale větvení současně brání rotaci, jako velké vedlejší skupiny, které zvyšují T_g . Podle toho, který z těchto efektů má na dotčený polymer větší vliv, T_g může růst nebo klesat.

Zesíťování

Zesíťování (příčné vazby) snižuje mobilitu řetězce, tudíž T_g bude růst.

Plastifikátory

Malé molekuly, typicky estery, přidané k polymeru zvyšují řetězcovou mobilitu rozestoupením řetězců, a tím snižují T_g [26].

Vystavení sorbentů rozpouštědlům nebo dobře bobtnajícím sloučeninám může mít též vliv na teplotu skelného přechodu.

Rozpor mezi velikostí poklesu T_g pro vlhké sorbenty vzhledem k jejich poměrně suchému stavu může být připsáno interakci molekul vody se sorbujícími matricemi. Voda interaguje ochotněji s chemicky podobnými matricemi (sorbenty s parametry rozpustnosti nejbližšími její vlastní hodnotě). Tato vzrůstající interakce vede k větší zádrži vody, vyvolávající další bobtnání uvnitř matrixu huminové kyseliny, a proto větší snížení T_g . Voda nemusí hrát jen roli v bobtnání matrixu a přerušení van der Waalsových sil, ale může též hrát roli v přerušení vodíkových vazeb, tudíž větší redukci T_g . Sorbovaná voda pravděpodobně přerušuje intermolekulární vazby, tudíž je požadována menší termická energie pro přestup makromolekuly do kaučukovitého stavu [20].

Polymery obsahující hydrofilní součásti jako hydroxylové nebo amidové skupiny tvořící intermolekulární vazby v přítomnosti vody silně ovlivňují skelný přechod. Pohyb hlavního

řetězce je omezen následkem těchto intermolekulárních interakcí a teplota skelného přechodu je vyšší než u hydrofilního polymeru ve zcela bezvodém stavu nebo u obdobného hydrofobního polymeru.

V určitých druzích proteinů a polysacharidů není pozorován skelný přechod nebo tání až do rozkladu hlavního řetězce, protože intra– a intermolekulární vodíkové vazby stabilizují „vysokořádovou“ strukturu těchto polymerů. Na druhé straně, uvedení malého množství vody k hydrofilnímu polymeru může přerušit intermolekulární vazby, a tím se zlepší pohyb hlavního řetězce. Z tohoto důvodu se T_g posune k nižším teplotám v přítomnosti vody [19].

Rychlost ohřevu

Při nižší rychlosti ohřevu makromolekuly bude nižší T_g než při rychlejším ohřevu. Při pomalejším ohřevu má molekula šanci „držet“ krok s experimentem a tudíž zobrazuje přechod, který je více souhlasný s pravým přechodem, v porovnání s rychlejším ohřevem. Mimo to je dobře známo, že vyšší rychlost ohřevu zvýrazní výsledný tepelný tok (zvýší jeho intenzitu) a činí jej zřetelnějším [20].

1.3.3.3 Měření teploty skelného přechodu

Je několik metod dostupných k měření teploty skelného přechodu. Protože teplota skelného přechodu závisí na rychlosti transformace, na rychlosti ohřevu nebo chlazení, nemůže být nikdy stanovena přesná hodnota pro T_g .

Mechanické metody

Tyto metody umožňují vypočítat hodnotu teploty skelného přechodu měřením elastického modulu polymeru jako funkce teploty. Okolo T_g se projevuje velký úbytek v hodnotě tohoto modulu.

Nejběžněji užívanou metodou je dynamická mechanická analýza (DMA), která měří absorbovanou energii, je-li vzorek deformován cyklicky jako funkce teploty, a diagram energetické ztráty na jednotlivý cyklus vyneseny jako funkce teploty ukazuje maximum při T_g .

Termické metody

Změna příkonu energie potřebné k ohřevu/chlazení polymeru, který je proporcionální nebo přímo roven entalpii (Perkin–Elmer), klesá s poklesem teploty. Indikací T_g je pak změna sklonu baseline. Derivací získané entalpie vzhledem k teplotě lze pak vypočítat a vynést specifickou tepelnou kapacitu [26]. T_g je definována jako nespojitost v tepelné kapacitě mezi kaučukovitým a skelným stavem. Změna specifické tepelné kapacity je pak definována jako vertikální rozdíl mezi teplotami onsetu a endsetu [17]. Hodnota T_g závisí na rychlosti ohřevu nebo chlazení.

Specifická tepelná kapacita, C_p , může být měřena užitím kalorimetrie, například již zmíněnou diferenční kompenzační kalorimetrií (DSC) [26].

Zatímco DSC má výhodu ve větší teplotní přesnosti, termická mechanická analýza (TMA) je všeobecně více senzitivní ke skelnému přechodu než DSC. Skelný přechod může být identifikován náhlým vzrůstem lineárního expanzního koeficientu α při snížení objemu vzorku nebo zvýšením penetrace, nebo změkčením vzorku. DSC je výhodnější ke kvantifikaci silných, jednodušeji detekovatelných přechodů. TMA je výhodnější ke kvantifikaci slabých přechodů, kde je DSC málo senzitivní [28].

Objemové metody

Změna v konformaci, která se udává nad T_g , vyžaduje větší objem, takže vynesení závislosti specifického objemu nebo teplotního koeficientu roztažnosti proti teplotě dá hodnotu pro T_g . Aktuální objem molekuly zůstává stejný při T_g , ale volný objem (objem kvůli kterému se mohou pohybovat) vzroste [26].

1.4 Termická analýza

Pojem termická analýza (TA) je hojně užíván k popisu analytických experimentálních technik, které zkoumají chování vzorku jako funkci teploty. Ke konvenčním TA technikám patří diferenční kompenzační kalorimetrie (DSC), diferenciální termická analýza (DTA), termogravimetrie (TG), termická mechanická analýza (TMA) a dynamická mechanická analýza (DMA).

Výhody TA oproti jiným analytickým metodám lze shrnout v následujícím:

- vzorek může být studován v širokém teplotním rozmezí s užitím rozličných teplotních programů
- téměř jakákoliv fyzikální forma vzorku (pevná, kapalná nebo gel) může být přizpůsobena užití volbou různých nádobek na vzorky a upevnění
- je požadováno malé množství vzorku (0,1 mg – 10 mg)
- atmosféra v okolí vzorku může být standardizována
- čas požadovaný k dokončení experimentu je v rozsahu několika minut až hodin

TA data jsou nepřímá a bývají srovnávána s výsledky ze spektroskopických měření (například NMR, Fourierova transformační infračervená spektroskopie FTIR, rentgenová difraktoimetrie), aby mohly být objasněny molekulární procesy zodpovědné za pozorované chování.

Vzorek studovaný TA zařízením je měřen za nerovnovážných podmínek a pozorovaná teplota přechodu není rovnovážnou teplotou přechodu. Získaná data jsou ovlivněna experimentálními parametry, jako velikostí a hmotností vzorku, rychlostí ohřívání/chlazení, povahou a skladbou atmosféry v okolí vzorku a termickou a mechanickou historií vzorku [19].

Techniky termické analýzy jsou zejména užitečné v objasňování vlivů elementárního a chemického složení funkčních skupin, molekulové hmotnosti, a zesíťování na mechanické chování přírodní organické hmoty (NOM), které je nezbytné pro zhodnocení vlivu makromolekulární mobility NOM na sorpční a desorpční chování organických sloučenin [22].

1.4.1 Diferenční kompenzační kalorimetrie (DSC)

Diferenční kompenzační kalorimetrie je technika termické analýzy, která měří rozdíl tepelné kapacity mezi referenční látkou a vzorkem, a to buď jako funkci teploty, nebo času při předem určené rychlosti ohřevu, nebo chlazení, za předpokladu, že jak vzorek, tak reference mají stejné vnější podmínky [20,29].

Při diferenční kompenzační kalorimetrii se používají dva typy kalorimetrů, a to DSC s tepelným tokem a DSC s kompenzací výkonu [30].

1.4.1.1 DSC s tepelným tokem

Při DSC s tepelným tokem se měří teplotní rozdíl mezi vzorkem a referencí jako funkce teploty nebo času, za regulovaných teplotních podmínek. Teplotní rozdíl je úměrný změně v tepelném toku (příkonu za jednotku času).

Termočlánky jsou připojeny ke spodu držáků vzorku a reference. Druhá série termočlánků měří teplotu pece a teplosenzitivní destičky. Během fázové změny je teplo absorbované nebo emitované vzorkem vyjádřeno změnou tepelného toku přes teplosenzitivní destičku. Změna tepelného toku způsobí nárůst teplotního rozdílu měřeného mezi teplosenzitivní destičkou a pecí. Tepelná kapacita teplosenzitivní destičky je měřena jako funkce teploty adiabatickou kalorimetrií během procesu výroby, poskytující odhad entalpie přechodu, danou narůstajícími teplotními výkyvy [19].

1.4.1.2 DSC s kompenzací výkonu

U DSC s kompenzací výkonu se udržuje nulový teplotní rozdíl mezi vzorkem a referencí dodáním elektrické energie (odtud pojem kompenzace výkonu) buď vzorku, nebo referenci. Závisí na tom, zda vzorek byl ohříván, nebo chlazen lineární rychlostí. Kromě toho, při DSC s kompenzací výkonu, endotermický přechod, který odpovídá nárůstu entalpie, je indikován jako pík směřující nahoru (protože výkon je dodáván vzorku), zatím co exotermický přechod, pokles entalpie, je ukázán jako negativní pík.

Tepelná energie požadovaná k udržení izotermních podmínek mezi vzorkem a referencí je zaznamenávána jako funkce času (v případě izotermického teplotního programu) nebo teploty (v případě lineárního nebo i nelineárního ohřevu či chlazení a také při různých kombinacích teplotních programů) [29].

Při DSC s kompenzací výkonu jsou držáky vzorku a reference jednotlivě opatřeny odporovým senzorem, který měří teplotu spodku držáku, a odporovým topidlem (ohříváč). Jestliže je zaznamenán teplotní rozdíl mezi vzorkem a referencí, způsobený fázovou změnou ve vzorku, je dodávána energie až do doby, kdy je teplotní rozdíl menší než prahová hodnota, typicky $< 0,01$ K. Je zaznamenáván příkon za jednotku času jako funkce teploty nebo času. Zjednodušeně, příkon je úměrný tepelné kapacitě vzorku.

Ohříváč u DSC s kompenzací výkonu je menší než u DSC s tepelným tokem, tudíž teplotní odezva je rychlejší a může být užita vyšší rychlost snímání [19].

1.4.1.3 Výhody a nevýhody DSC

Jak DSC s tepelným tokem, tak DSC s kompenzací výkonu mají své výhody a nevýhody, ale konečný výsledek je stejný, obě poskytnou stejné informace.

Výhodou DSC s tepelným tokem je možnost měření vzorků větších objemů, má velmi vysokou senzitivitu, a teplota měření může dosahovat i hodnot přes 1100 K. Nevýhodou je, že u starších typů přístrojů není snadné dosahovat rychlostí vyšších než $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ při ohřevu, a naopak při chlazení pod teplotu okolí rychleji než $3 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$.

Hlavní výhodou DSC s kompenzací výkonu je, že nevyžaduje kalibraci, protože teplo je získáváno přímo z elektrické energie dodané vzorku nebo referenci (kalibrace je stále nutná k převedení této energie do účelných jednotek) a může být získána velmi vysoká rychlost snímání. Nevýhodou tohoto systému je, že elektronický systém musí být extrémně vysoké senzitivity a musí se stranit značnému kolísání prostředí, abychom se vyhnuly kompenzačním efektům, které nejsou způsobeny vzorkem [29].

1.4.2 Teplotně modulovaná diferenční kompenzační kalorimetrie (TMDSC)

Teplotně-modulovaná DSC zahrnuje skládání nelineárních sinusových modulací proti tradiční rychlosti ohřevu u DSC, kde teplota roste s časem. TMDSC technika nabízí řadu výhod proti standardní DSC jako vyšší senzitivita pro slabé skelné přechody, příležitost měřit tepelnou kapacitu a tepelný tok během stejného experimentu a redukci entalpické relaxace, která může zatemnit detekci T_g [17].

Teplotně modulovaná DSC může být nejsnadněji pochopena při srovnání s konvenční DSC. Při DSC s tepelným tokem je rozdíl v tepelném toku mezi vzorkem a inertním materiálem reference měřen jako funkce času, jestliže je vzorek a reference vystavena řízenému teplotnímu profilu. Teplotní profil je obecně lineární (ohřívání nebo chlazení), měnící se v rozmezí od $0 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ (izotermní) po $60 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$. Tudíž programovaná teplota vzorku, $T(t)$ je dána:

$$T(t) = T_0 + \beta t, \quad (5)$$

kde T_0 (K), β ($\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$) a t (min) značí počáteční teplotu, lineární konstantu rychlosti ohřevu (nebo chlazení) a čas.

TMDSC užívá zařízení DSC s tepelným tokem konstruované a konfigurované k měření diferenčního tepelného toku mezi vzorkem a inertním materiálem reference jako funkci času. Nicméně, v TMDSC je položena sinusová teplotní modulace přes lineární (konstantní) ohřívací profil k získání teplotního programu, ve kterém se průměrná teplota vzorku mění kontinuálně v sinusovém stylu:

$$T(t) = T_0 + \beta t + A_T \sin \omega t, \quad (6)$$

kde A_T ($\pm \text{K}$) značí amplitudu teplotní modulace, ω (s^{-1}) je frekvence modulace a $\omega = 2\pi / p$, kde p (s) je perioda modulace.

Celkový tepelný tok v každém bodě DSC a TMDSC experimentu je dán:

$$\frac{dQ}{dt} = C_p \beta + f(T, t), \quad (7)$$

kde Q (J) značí teplo, t (s) čas, C_p ($\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$) tepelnou kapacitu vzorku a $f(T, t)$ tepelný tok z kinetických procesů, které jsou absolutně teplotně a časově závislé.

Konvenční DSC měří jen celkový tepelný tok. TMDSC též měří celkový tepelný tok, ale efektivní aplikací dvou paralelních teplotních profilů na vzorek může odhadnout jednotlivé příspěvky k rovnici (7). Konstantní profil ohřevu poskytuje informaci o celkovém tepelném toku, zatím co sinusový profil ohřevu dává informaci o tepelné kapacitě odpovídající rychlosti teplotní změny. Tepelná kapacita jako složka celkového tepelného toku, $C_p\beta$, je obecně uváděna jako reverzní tepelný tok a kinetická složka, $f(T, t)$, je uváděna jako nereverzní tepelný tok.

TMDSC data jsou vypočtena ze tří měřených signálů: času, modulovaného tepelného toku a modulované rychlosti ohřevu (derivace modulované teploty).

V TMDSC se rychlost ohřevu mění během modulačního cyklu, takže dělení modulovaného tepelného toku od modulované rychlosti ohřevu je ekvivalentní ke konvenční DSC metodě se dvěma rychlostmi ohřevu.

Tepelná kapacita je počítána užitím diskrétní Fourierovy transformace a je dána kvalitativně:

$$C_p = K \left(\frac{Q_{amp}}{T_{amp}} \right) \left(\frac{p}{2\pi} \right), \quad (8)$$

kde K značí kalibrační konstantu tepelné kapacity, Q_{amp} amplitudu tepelného toku a T_{amp} teplotní amplitudu. Aplikace Fourierovy transformace implicitně předpokládá, že superpoziční princip je platný pro daný vzorek.

Reverzní složka celkového tepelného toku je rovna $C_p\beta$. Nereverzní složka je aritmetický rozdíl mezi celkovým tepelným tokem a reverzní složkou:

$$\text{Nereverzní tepelný tok} = \text{celkový tepelný tok} - \text{reverzní tepelný tok}$$

Separace celkového tepelného toku na reverzní a nereverzní složku je ovlivněna experimentálními podmínkami, zejména když nastává časově závislá (nereverzní) fenoména.

Obecně, nereverzní signál může být užit k odhalení přítomnosti ireverzibilních procesů, jako jsou chemické reakce (oxidace, formování, vypařování) a nerovnovážné fázové přechody (chladná krystalizace, relaxace/reorganizace) [19].

2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Pro experimenty uvedené v této práci byly využity standardy huminových kyselin a huminové kyseliny extrahované z jihomoravského a severočeského lignitu. Jihomoravský lignit pochází z dolu Mír Mikulčice, kde je těžený společností Lignit s.r.o. Hodonín, zatímco severočeský pochází z dolu Bílina (Severočeská hnědouhelná pánev).

2.1 Standardy huminových kyselin

Huminové standardy (kyseliny Leonardite a Pahokee Peat) byly objednány z IHSS (International Humic Substances Society). Vzorky byly po obdržení vyjmuty z přepravních vialek, nadrceny a sušeny nejméně dva týdny v exsikátoru (nad NaOH). Takto připravené vzorky byly užity pro měření.

2.2 Extrakce huminových kyselin

Extrakce huminových kyselin z jihomoravského i severočeského lignitu probíhala stejným způsobem. Pro oba případy bylo odváženo 100 g lignitu, který byl následně smíchán s 1 l extrakčního činidla ($0,5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{ NaOH} + 0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{ Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$). Extrakce probíhala po dobu dvou hodin za mírného zahřívání a intenzivního promíchávání. Nerozpustná část byla odstředěna pomocí centrifugy ($4\,000 \text{ otáček} \cdot \text{min}^{-1}$, 15 min, 15°C). Kapalná část byla oddělena a okyselena koncentrovanou HCl na pH 1–2 (indikace pomocí pH papírku). Okyselením bylo dosaženo koagulace vyextrahovaných HA. Ke vzniklému roztoku byla přidána HF (500 ml, 8 % obj.) k odstranění zbytkového popela. Vzniklá směs byla protřepávána po dobu 24 hodin. HA byly odstředěny centrifugou ($4\,000 \text{ otáček} \cdot \text{min}^{-1}$, 15 min, 15°C) a poté kvantitativně převedeny do dialyzačních membrán (1 000 Da). Dialýza byla prováděna proti destilované vodě dokud nedošlo k úplnému vymytí chloridových aniontů. Poslední operací bylo vysušení vzorku. Vzorek byl zamražen při teplotě -30°C a vysušen lyofilizací.

2.3 Separace molekulárních frakcí z HA

Extrakce horkou vodou (separace vodorozpustných – polárních látek)

Asi 1 g HA z jihomoravského lignitu byl smíchán s 200 ml destilované vody a zahříván na $60\text{--}80^\circ \text{C}$ po dobu 4 hodin. Následovala centrifugace ($4\,000 \text{ otáček} \cdot \text{min}^{-1}$, 15 min, laboratorní teplota) a pevný zbytek byl vysušen v sušárně. V následujících obrázcích a tabulce je tato frakce označována jako „water“.

Separace volných lipidů

200 mg HA (zbytek po extrakci horkou vodou) bylo na počátku znovu vysušeno v sušárně při 40°C a volné lipidy byly extrahovány třepáním po dobu 2 h při laboratorní teplotě s 40 ml (2:1, v/v) roztoku dichlormetanu (DCM) a metanolu (MeOH). Extrakt byl separován od pevného zbytku centrifugací a supernatant byl odstraněn. Zbytek byl později extrahován 40 ml DCM/MeOH (2:1, v/v) roztokem přes noc při laboratorní teplotě a znovu separován od supernatantu centrifugací. Tímto krokem byly odstraněny volné lipidy. V následujících obrázcích a tabulce je tato frakce označována jako „free lipids“.

Separace vázaných lipidů

Pevný zbytek po extrakci lipidů byl vysušen na vzduchu, smíchán s 10 ml 12% roztoku $\text{BF}_3\text{-CH}_3\text{OH}$ a zahříván při 90°C přes noc. Tento postup byl opakován dvakrát. Supernatanty byly obnoveny centrifugací, spojeny a užitím nadbytku vody byl odstraněn zbylý BF_3 . Zbytek byl dialyzován proti destilované vodě a nakonec lyofilizován. Tímto krokem byly odstraněny vázané lipidy [31]. V následujících obrázcích a tabulce je tato frakce označována jako „bond lipids“.

Stejný postup byl zvolen pro separaci frakcí z HA ze severočeského lignitu.

2.4 Postup měření při TMDSC

Vzorky byly naváženy na analytických vahách do aluminiových pánviček (T_{zero}), které byly uzavřeny perforovaným víčkem. Navážka vzorku se pohybovala od 10,4 mg do 11,9 mg. Jako referenční materiál byla použita prázdná aluminiová pánvička.

K měření byl užit přístroj DSC Q200 (TA Instruments). Kalibrace přístroje byla provedena v souladu s předepsaným postupem, teplota i entalpie byly kalibrovány za použití destilované vody a india jako standardů. Ke kalibraci tepelné kapacity byl použit safírový disk.

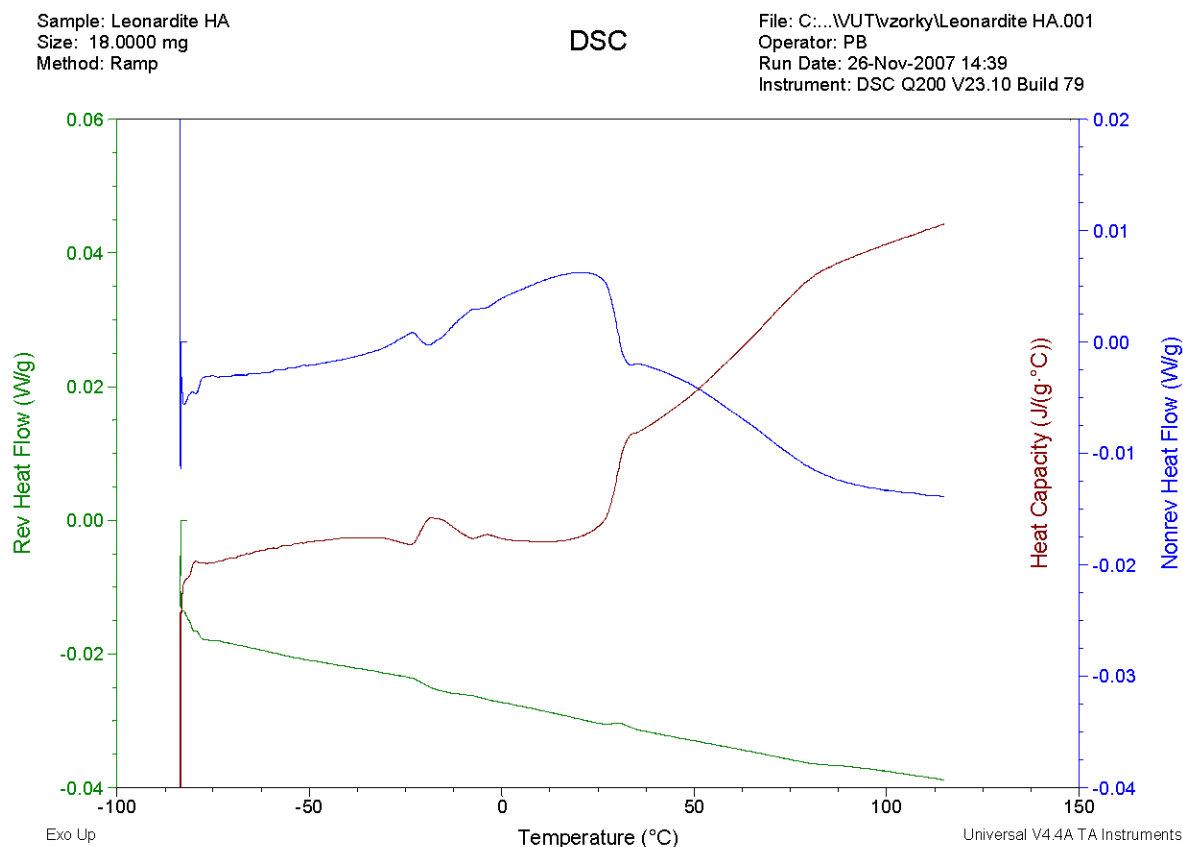
Vzorek byl umístěn do měřicí cely přístroje, kde byl podroben sinusové teplotní modulaci, která byla položena přes lineární ohřívací profil, s modulací $\pm 2^\circ\text{C}/90\text{ s}$, rychlostí ohřevu $2,5^\circ\text{C}/\text{min}$, v rozsahu teplot od -90 do 120°C . Celý cyklus byl proveden třikrát.

Data byla analyzována v programu TA Universal Analysis 2000.

3 VÝSLEDKY A DISKUZE

3.1 Standardy huminových kyselin

Cílem této části práce bylo ověřit na vzorcích HA IHSS možnost užití TMDSC pro stanovení skelného přechodu. Jak již bylo uvedeno výše, pro detekci skelného přechodu je všeobecně senzitivnější metodou termická mechanická analýza (TMA).

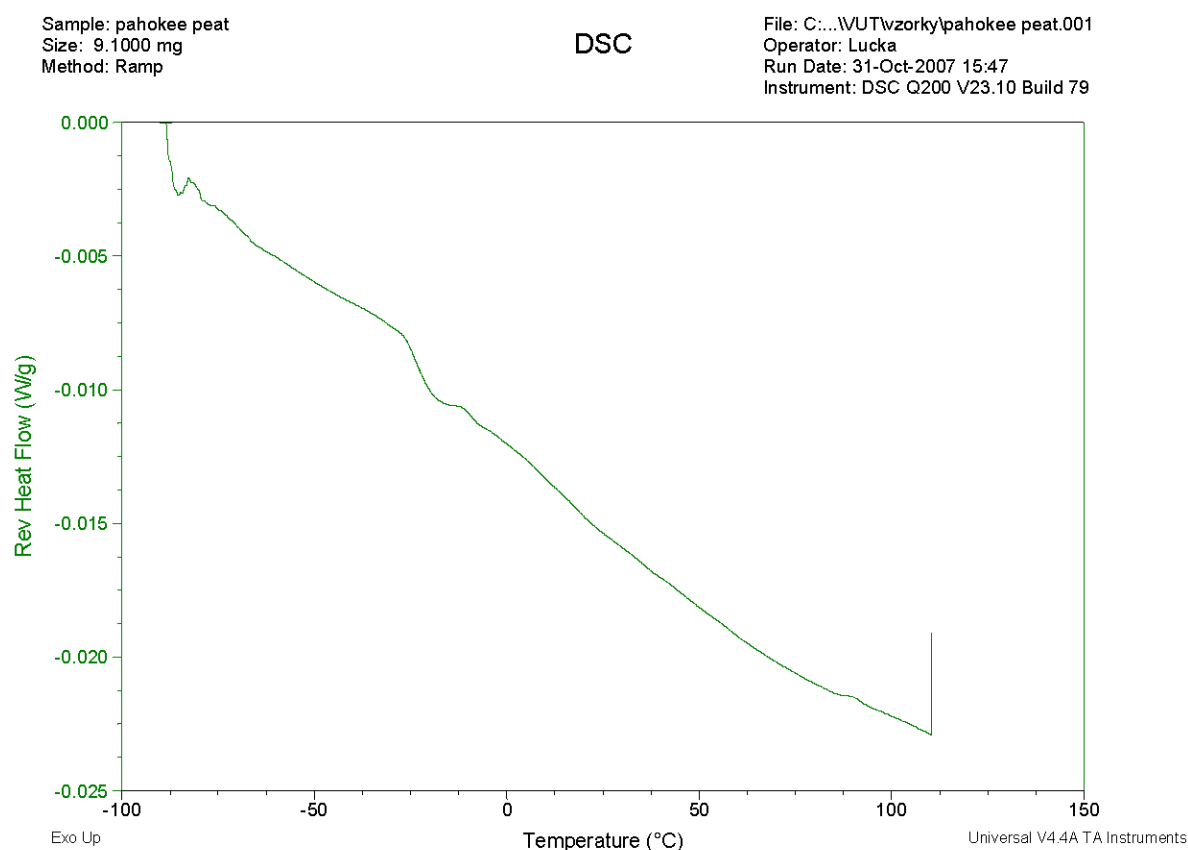


Obr. 4 TMDSC křivky vzorku Leonardite

Na reverzním signálu (zelená křivka) vzorku Leonardite (Obr. 4) je patrný skelný přechod v oblasti -20°C , který je doprovázen entalpickou relaxací projevující se endotermem na nereverzním signálu (modrá křivka). Získané výsledky byly porovnány s literaturou [20], kde byl u tohoto vzorku detekován skelný přechod při $72,8^{\circ}\text{C}$. Z nárůstu tepelné kapacity (hnědá křivka) v této oblasti je patrné, že zde dochází k určité termodynamické přeměně, která byla nejspíše nesprávně vyhodnocena jako skelný přechod. Mírný exoterm na reverzním signálu v oblasti 30°C , který je spojen s výrazným vzrůstem tepelné kapacity představuje zajímavý artefakt, který nelze snadno vysvětlit. Jde o to, že by mohl být interpretován jako chladná krystalizace, ale pouze za předpokladu, že by se tepelná kapacita neměnila a na nereverzibilním signálu by byl pozorován exoterm. Nereverzibilní signál, kterých při této teplotě ukazuje endoterm naznačuje, že počínaje od této teploty pravděpodobně dochází k sublimaci volatilních částí. Sublimace je sice přechodem prvního řádu a tudíž by neměla být spojena se změnou tepelné kapacity; toto pravidlo však platí pro uzavřené systémy. V našem případě dochází ke změně hmotnosti a nárůst tepelné kapacity může být spojen s konzumací tepla potřebného k uvolnění a následné sublimaci molekul. Tento proces by mohl kumulovat

právě v oblasti okolo 70°C, přičemž je v literatuře, jak již bylo uvedeno pravděpodobně nesprávně, interpretován jako skelný přechod.

U vzorku HA Pahokee Peat (Obr.5) byl v oblasti -20°C na reverzním signálu detekován skelný přechod. V oblasti 40–60°C křivka reverzního signálu nemá hladký průběh, je tedy možné, že dochází k určitému procesu, který byl jen velmi slabě zachycen a nemůže být tedy správně interpretován. V literárním zdroji [17] byla teplota skelného přechodu určena na 55°C. Zde bylo stanovení doplněno užitím TMA, která dokázala zachytit i slabší přechod při této teplotě. Experimentální podmínky byly nepatrně odlišné, měření bylo provedeno v jiném rozsahu teplot, z toho důvodu nemohl být skelný přechod detekován ve stejné oblasti jako v experimentu provedeném v této práci. Zde bez užití TMA nebyl slabší skelný přechod zachycen.



Obr. 5 TMDSC křivky vzorku Pahokee Peat

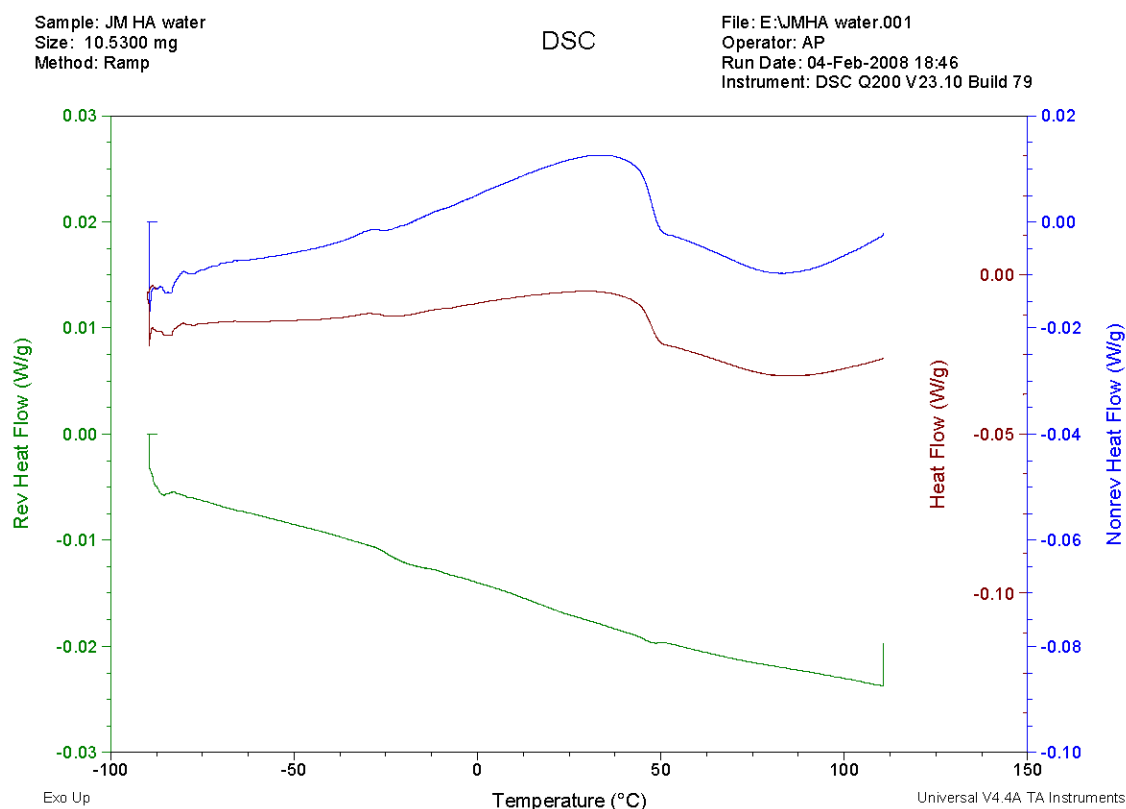
Měření těchto vzorků ukázalo, že TMDSC je metoda použitelná pro stanovení silnějších, jednodušeji detekovatelných skelných přechodů. Na odlišné výsledky v porovnání s literaturou mohlo mít vliv rozdílné stáří vzorků stejně tak jako jejich tepelná a mechanická historie.

3.2 Termická analýza vzorků HA

Cílem této části bylo studovat chování HA z termodynamického pohledu, tj. sledovat posun v teplotách a entalpii jednotlivých procesů s cílem ozřejmit roli jednotlivých molekulárních frakcí při těchto procesech.

3.2.1 Vzorky HA z jihomoravského lignitu (JM HA)

U všech TMDSC křivek jednotlivých frakcí JM HA byl pozorován přechod II. řádu, tj. skelný přechod (T_g). U všech těchto vzorků byl pozorován podobný průběh záznamů, pro ilustraci skelného přechodu byl vybrán vzorek JM HA water, tj. zbytek získaný po extrakci horkou vodou (Obr. 6). TMDSC křivky ostatních vzorků jsou uvedeny v příloze. Je patrné, že stejně jako v případě IHSS standardů se jedná o velmi slabé přechody. To naznačuje, že v těchto procesech je zapojena pouze velmi malá část huminových kyselin, a že domény, jejichž fázové přeměny studujeme, tvoří pouze minoritní část celé matrice.



Obr. 6 TMDSC křivky vzorku JM HA water

Zelená křivka na obrázku značí reverzní signál, který poskytuje informace o tepelné kapacitě, umožňuje detekci skelného přechodu a tání. Modrá křivka značí nereverzní signál, který zahrnuje kinetické procesy. Hnědá křivka je celkový signál.

Pro přesné stanovení T_g byl využit reversní signál. Celkový signál obsahuje informace jak z reversního, tak nereversního signálu, je srovnatelný s klasickým DSC signálem a též zachytí skelný přechod. Ale výhodou reversního signálu je, že eliminuje vliv kinetických procesů, jako je chladná krystalizace, oxidace, nebo entalpická relaxace při T_g , která zatemňuje lepší detekci T_g .

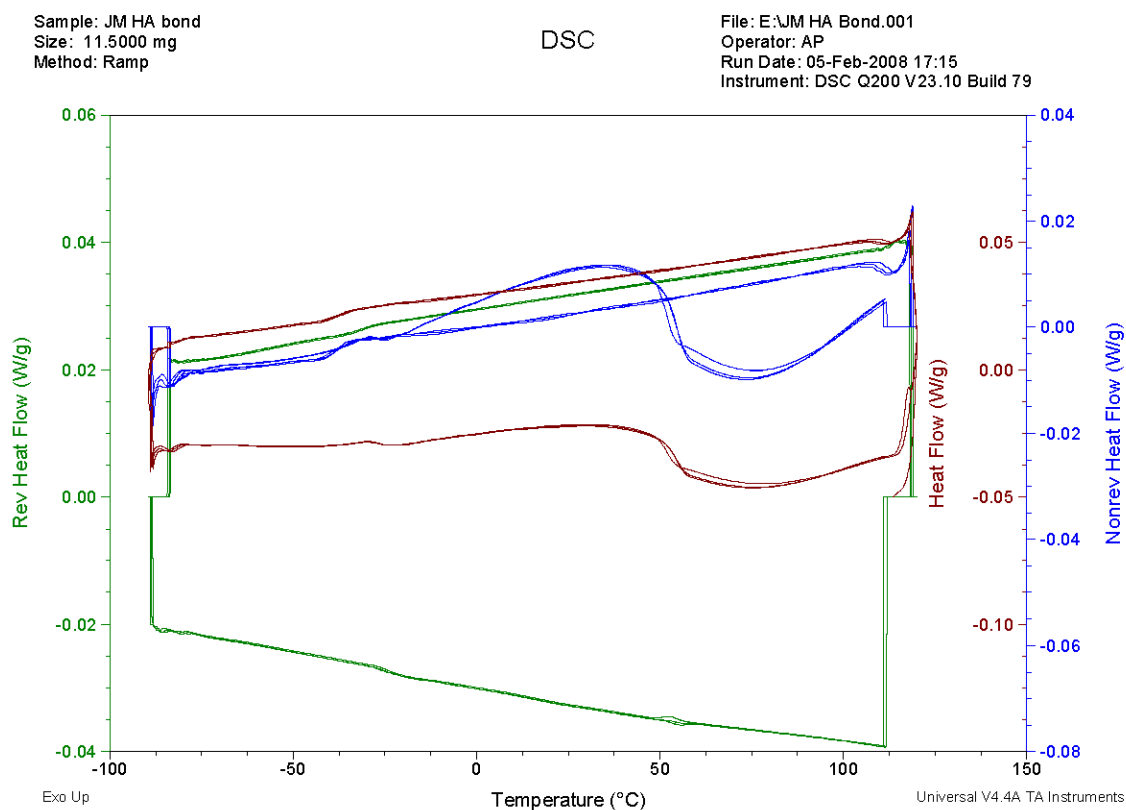
Teplota skelného přechodu byla stanovena pomocí programu TA Universal Analysis 2000 jako inflexní bod mezi teplotami onsetu a endsetu, tedy počátkem a koncem přechodu.

Na reverzním i celkovém signálu je možné pozorovat skelný přechod, s klasickým esovitým průběhem, v oblasti okolo $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$. Při T_g je patrná entalpická relaxace, která se projevuje mírným endotermem na nereversním signálu.

U původního vzorku JM HA nebyl pozorován skelný přechod, z tohoto důvodu není možné srovnat teploty skelného přechodu jednotlivých zbytků po separaci molekulárních frakcí z JM HA se vzorkem původním. Stanovené hodnoty teploty skelného přechodu shrnuje Tabulka 2.

Tabulka 2 Teplota skelného přechodu vzorků

vzorek	$T_g\text{ (}^{\circ}\text{C)}$	vzorek	$T_g\text{ (}^{\circ}\text{C)}$
JM HA	—	SC HA	-21,39
JM HA water	-24,65	SC HA water	-26,33
JM HA free lipids	-25,76	SC HA free lipids	-27,58
JM HA bond	-24,63	SC HA bond	-23,75



Obr. 7 TMDSC křivky vzorku JM HA bond

V oblasti $50\text{--}60\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Obr. 7) je možné pozorovat na reverzním signálu exotermický pík v prvním cyklu, pro další cykly přecházející do endotermu. Jeho existence by mohla být přisuzována vypařování, vyvolaného přítomností vody. Provedením pomocného termogravimetrického měření byl pozorován mírný úbytek hmotnosti vzorku. Jelikož se

změna hmotnosti odehrávala na hraně měřitelnosti přístroje (tisíciny miligramů) je otázkou, do jaké míry je tato ztráta hmotnosti reprodukovatelná. Při jejím uvážení by mohla být brána v úvahu i desorpce, či sublimace volatilních frakcí huminových kyselin. Endotermický pík v dalších cyklech může být považován za tání.

Exotermický pík na nereversním signálu může být prisuzován chladné krystalizaci. Jedná se o krystalizaci, ke které dochází při ohřevu nad T_g . Dalším dějem, který může být zachycen nereverzním signálem je „zdokonalování“ krystalů (crystal perfection), které se projeví jako rozsáhlý exoterm. Jelikož jsou HA značně heterogenní systém, lze uvažovat i možnost změny krystalických regionů.

3.2.2 Vzorky HA ze severočeského lignitu (SC HA)

TMDSC křivky těchto vzorků měly stejný průběh jako vzorky JM HA, s menším posunem teplot pozorovaných přechodů.

Byly stanoveny teploty skelného přechodu pro původní vzorek SC HA a pro jednotlivé zbytky po extrakci molekulárních frakcí. Získané hodnoty shrnuje Tabulka 2.

Extrakce jednotlivých frakcí způsobila posun v T_g ve srovnání s původním vzorkem. Jelikož změny v T_g jsou malé, lze usuzovat, že extrakce měla vliv spíše na okolí domén (zodpovědné za pozorovaný skelný přechod), než na domény samotné. Po extrakci horkou vodou byly odstraněny vodorozpustné látky, snížena polarita a vyvolán pokles T_g . Odstraněním vázaných lipidů došlo k poklesu T_g patrně vlivem snížení zesíťování, rozbitím původní struktury. Po separaci vázaných lipidů byl též pozorován pokles T_g v porovnání s původním vzorkem, ale menší než u ostatních zbytků. Dalo by se usuzovat, že po extrakci této frakce se zvýšila stabilita sekundární struktury huminových kyselin v porovnání s ostatními separovanými zbytky.

U zbytků po separaci molekulárních frakcí z JM HA byl pozorován obdobný trend, ovšem bez možnosti porovnání se vzorkem původním.

4 ZÁVĚR

Cílem práce bylo zmapovat možnosti využití teplotně modulované diferenční kompenzační kalorimetrie (TMDSC) při studiu fázových přeměn v huminových látkách, zejména v huminových kyselinách (HA). Studium standardů HA potvrdilo možnost užití TMDSC pro detekci skelného přechodu, i zachycení dalších fázových přeměn. Jelikož jsou HA značně heterogenní systém a pouze malá část molekul se účastní studovaných procesů, TMDSC poskytla možnost lépe charakterizovat probíhající procesy, a to možností využití měření tepelné kapacity současně se separací tepelného toku na reverzní a nereverzní složku.

TMDSC byla užita pro ozřejmění funkce a povahy studovaných domén v HA separovaných z jihomoravského a severočeského lignitu. TMDSC analýza zbytků po separaci specifických molekulárních frakcí z HA prokázala vliv sekvenční extrakce na chování studovaných domén. Především na okolí těchto domén, čemu nasvědčují jen menší posuny teplot zachyceného skelného přechodu. Získané výsledky poukázaly na možnou sublimaci volatilních částí HA, což vede k možnosti dalšího studia tohoto procesu v HA.

5 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] Pekař, M., Klučáková, M.: Alternativní, neenergetické aplikace lignitu. *Chemagazín*, 2003, roč. 13, č. 1, s. 8-10
- [2] Mikulášková, B., Lapčík, B., Mašek, I.: Lignit- struktura, vlastnosti a použití. *Chemické listy*, 1997, roč. 91, s.160-168
- [3] Veselá, L., Kubal, M., Kozler, J., Innemanová, P.: Struktura a vlastnosti přírodních huminových látek typu oxihumolitu. *Chemické listy*, 2005, roč. 99, s. 711-717
- [4] Pena-Mendez, E. M., Havel, J., Patočka, J.: Humic substances- compounds of still unknown structure: applications in agriculture, industry, environment, and biomedicine, *Journal of applied biomedicine*, 2005, roč. 3, s. 13-24
- [5] Davies, G., Ghabbour, E. A., Steelink, C.: Humic acids: Marvelous products of soil chemistry, *Journal of chemical education*, 2001, roč. 78, č. 12, s. 1609-1613
- [6] Piccolo, A.: The supramolecular structure of humic substances, *Soil Science*, 2001, roč. 166, č. 11, s. 810-832
- [7] Burdon, J.: Are the traditional concepts of the structures of humic substances realistic?, *Soil Science*, 2001, roč. 166, č. 11, s. 752-769
- [8] Sutton, R., Sposito, G.: Molecular structure in soil humic substances: The new view, *Environmental Science & Technology*, 2005, roč. 39, s. 9009-9015
- [9] Calace, N., Petronio, B.M., Persia, S., Pietroletti, M., Pacioni, D.: A new analytical approach for humin determination in sediments and soils, *Talanta*, 2007, roč. 71, s. 1444-1448
- [10] Schulten, H. R., Schnitzer, M.: Tree-dimensional models for humic acids and soil organic matter, *Naturwissenschaften*, 1995, roč. 82, s. 487-498
- [11] Alvarez-Puebla, R.A., Goulet, P.J.G., Garrido, J.J.: Characterization of the porous structure of different humic fractions, *Colloids and surfaces*, 2005, roč. 256, s. 129-135
- [12] Christl, I., Kretzschmar, R.: Relating ion binding by fulvic and humic acids to chemical composition and molecular size 1. Proton binding, *Environmental Science & Technology*, 2001, roč. 35, s. 2505-2511
- [13] Clapp, C.E., Hayes, M.H.B, Simpson, A.J., Kingery, W.L.: *Chemistry of soil organic matter. V: Chemical processes in soils*, Soil Science Society of America, 2005, SSSA Book Series, č. 8
- [14] Wunderlich, B.: Thermal analysis of polymeric materials, Springer- Verlag, Berlin, Heidelberg, 2005. ISBN 3 - 540 - 23629 – 5

- [15] Moore, W., J.: *Fyzikální chemie*, SNTL, 1979, Praha
- [16] Speyer, R., F.: *Thermal analysis of materials*, New York, Basel, Hong Kong, 1994. ISBN 0-8247-8963-6
- [17] Young, K., D., LeBoeuf, E., J.: Glass transition behavior in a peat humic acid and an aquatic fulvic acid, *Environmental Science & Technology*, 2000, roč. 34, s. 4549-4553
- [18] LeBoeuf, E., J., Zhang, L.: Thermal analytical study of carbonaceous and humic-based soil/sediment organic matter, *Symposium-Humic substances as environmental sorbents I*, <http://crops.confex.com/crops/2005am/techprogram/P6562.HTM> , citované 28.1. 2008
- [19] Hatakeyama, T., Quinn, F. X.: *Thermal analysis: fundamentals and applications to polymer science*, 2 vydání, John Wiley & Sons Ltd., 1999, 180 stran, ISBN 0-471-98362-4
- [20] LeBoeuf, E. J., Weber, W. J.: Macromolecular characteristic of natural organic matter. 1. Insights from Glass transition and enthalpic relaxation behavior, *Environmental Science & Technology*, 2000, roč. 34, s. 3623-3631
- [21] LeBoeuf, E. J., Weber, W. J.: A Distributed Reactivity Model for Sorption by Soils and Sediments. 8. Sorbent Organic Domains: Discovery of a Humic Acid Glass Transition and an Argument for a Polymer-Based Model, *Environmental Science & Technology*, 1997, roč. 31, s. 1697-1702
- [22] DeLapp, R., C., LeBoeuf, E., J., Chen, J., Gu, B.: Advanced thermal characterization of fractionated natural organic matter, *Journal of environmental quality*, 2005, roč. 34, s. 842-853
- [23] DeLapp, C., R., LeBoeuf, E., J., Bell, K., D.: Thermodynamic properties of several soil- and sediment-derived natural organic materials, *Chemosphere*, 2004, roč. 54, s. 527-539
- [24] Schaumann, G., E., Antelmann, O.: Thermal characteristics of soil organic matter measured by DSC: A hint on a glass transition, *J. Plant. Nutr. Soil Sci.*, 2000, roč. 163, s. 179-181
- [25] Schaumann, G.: The amorphous nature of soil organic matter, *Symposium - Humic substances as environmental sorbents III*, <http://crops.confex.com/crops/2005am/techprogram/P5963.HTM>, citováno 28.1. 2008
- [26] <http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/glass-transition/printall.php>, citováno 29.1. 2008
- [27] <http://www.ft.vslib.cz/depart/ktm/files/20060106/prednaska2.pdf>, citováno 29.1. 2008

- [28] Schaumann, G., E., LeBoeuf, E., J., DeLapp, R., Hurraß, J.: Thermomechanical analysis of air-dried whole soil samples, *Elsevier*, 2005, s. 83-89
- [29] Ramachandran, V., S., Paroli, R., M., Beaudoin, J., J., Delgado, A., H.: *Handbook of thermal analysis of construction materials*, New York, 691 stran, ISBN 0-8155-1487-5, 2002
- [30] Kovář, J.: *Využití termoanalytických metod při studiu lignitických huminových látek*, Diplomová práce, VUT FCH Brno, 2003
- [31] Fiorentino, G., Spaccini, R., Piccolo, A.: Separation of molecular constituents from a humic acid by solid-phase extraction following a transesterification reaction, *Talanta*, 2006, roč. 68, s. 1135-1142

6 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

A_T	amplituda teplotní modulace
α	koeficient teplotní roztažnosti
β	lineární konstanta rychlosti ohřevu (nebo chlazení)
C_P	specifická tepelná kapacita
DCM	dichlormetan
DMA	dynamická mechanická analýza
DSC	diferenční kompenzační kalorimetrie
DTA	diferenciální termická analýza
f	počet fází
FA	fulvokyseliny
$f(T, t)$	tepelný tok z kinetických procesů
FTIR	Fourierova transformační infračervená spektroskopie
G'	volná entalpie na mol
ΔG	změna Gibbsovy energie
H	entalpie
HA	humínové kyseliny
HS	humínové látky
IHSS	International Humic Substances Society
JM HA	humínové kyseliny extrahované z jihomoravského lignitu
k	kompresibilita
k	počet složek
K	kalibrační konstanta tepelné kapacity
MeOH	metanol
n	látkové množství
NMR	nukleární magnetická rezonance
NOM	přírodní organická hmota
p	tlak
p	perioda modulace
Q	teplo
Q_{amp}	amplituda tepelného toku
S	entropie

SC HA	humínové kyseliny extrahované ze severočeského lignitu
SOM	půdní a sedimentová organická hmota
σ_P	hustota kohezí energie
T	teplota
t	čas
T_g	teplota skelného přechodu
T_0	počáteční teplota
T_{amp}	teplotní amplituda
$T(t)$	programovaná teplota vzorku
TA	termická analýza
TG	termogravimetrie
TMA	termická mechanická analýza
TMDSC	teplotně modulovaná diferenční kompenzační kalorimetrie
ν	stupeň volnosti
V	objem
ω	frekvence modulace

7 SEZNAM PŘÍLOH

7.1 Příloha I

TMDSC křivky standardů huminových kyselin (Obr. 8, Obr. 9)

7.2 Příloha II

TMDSC křivky vzorků JM HA (Obr.10–21)

7.3 Příloha III

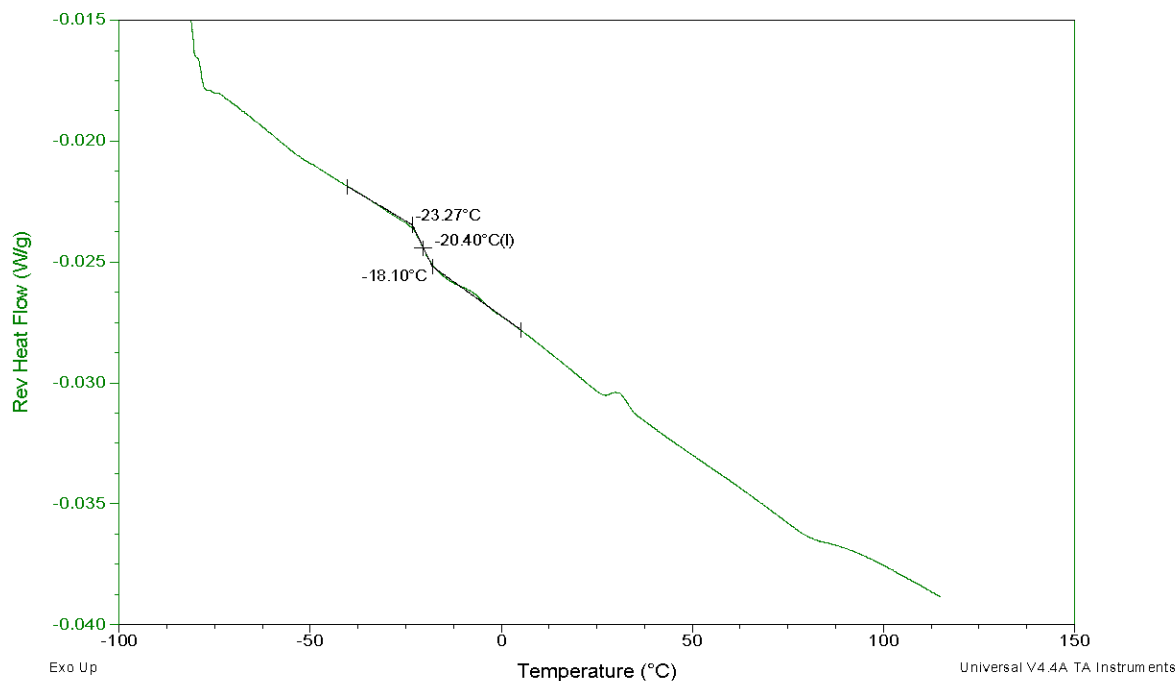
TMDSC křivky vzorků SC HA (Obr. 22–34)

PŘÍLOHA I

Sample: Leonardite HA
Size: 18.0000 mg
Method: Ramp

DSC

File: C:\...WUT\zorky\Leonardite HA.001
Operator: PB
Run Date: 26-Nov-2007 14:39
Instrument: DSC Q200 V23.10 Build 79

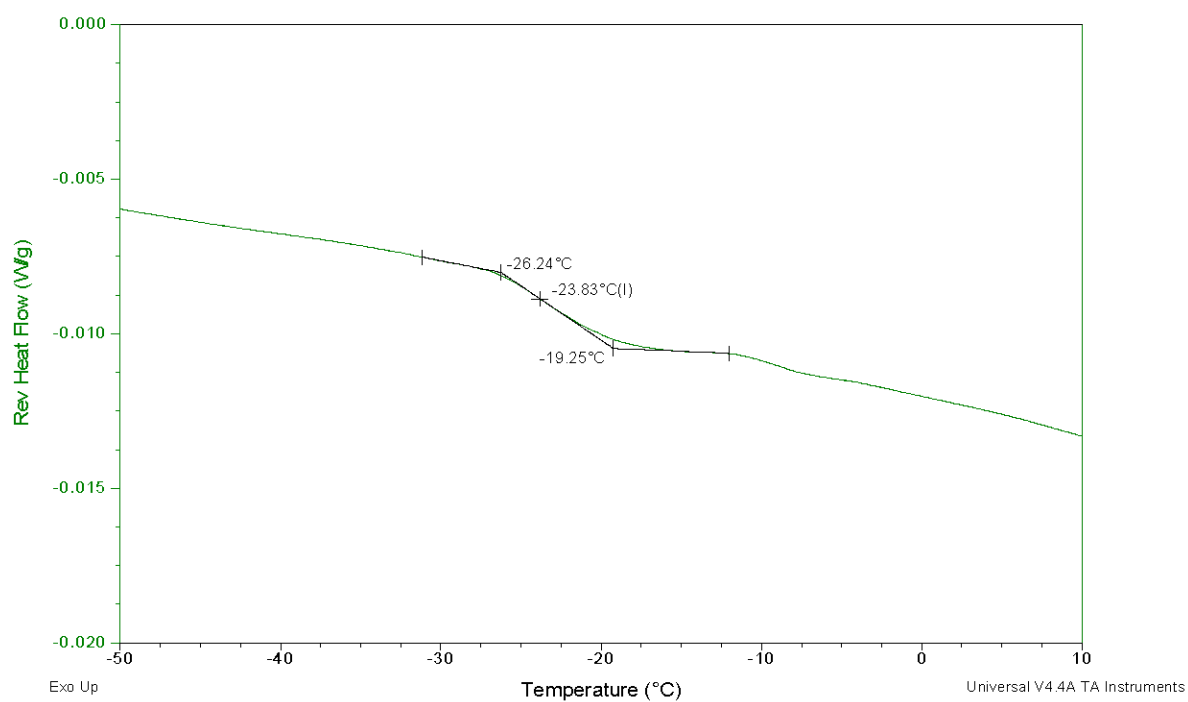


Obr. 8 TMDSC křivky vzorku Leonardite

Sample: pahoee peat
Size: 9.1000 mg
Method: Ramp

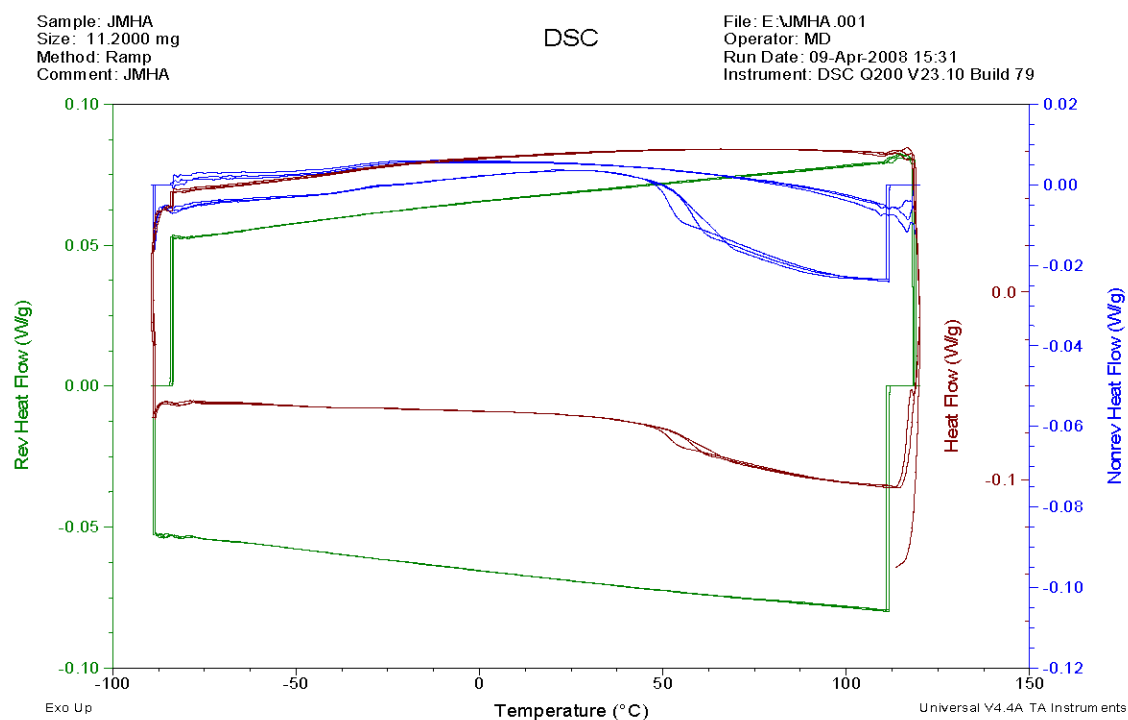
DSC

File: C:\...WUT\zorky\pahoee peat.001
Operator: Lucka
Run Date: 31-Oct-2007 15:47
Instrument: DSC Q200 V23.10 Build 79

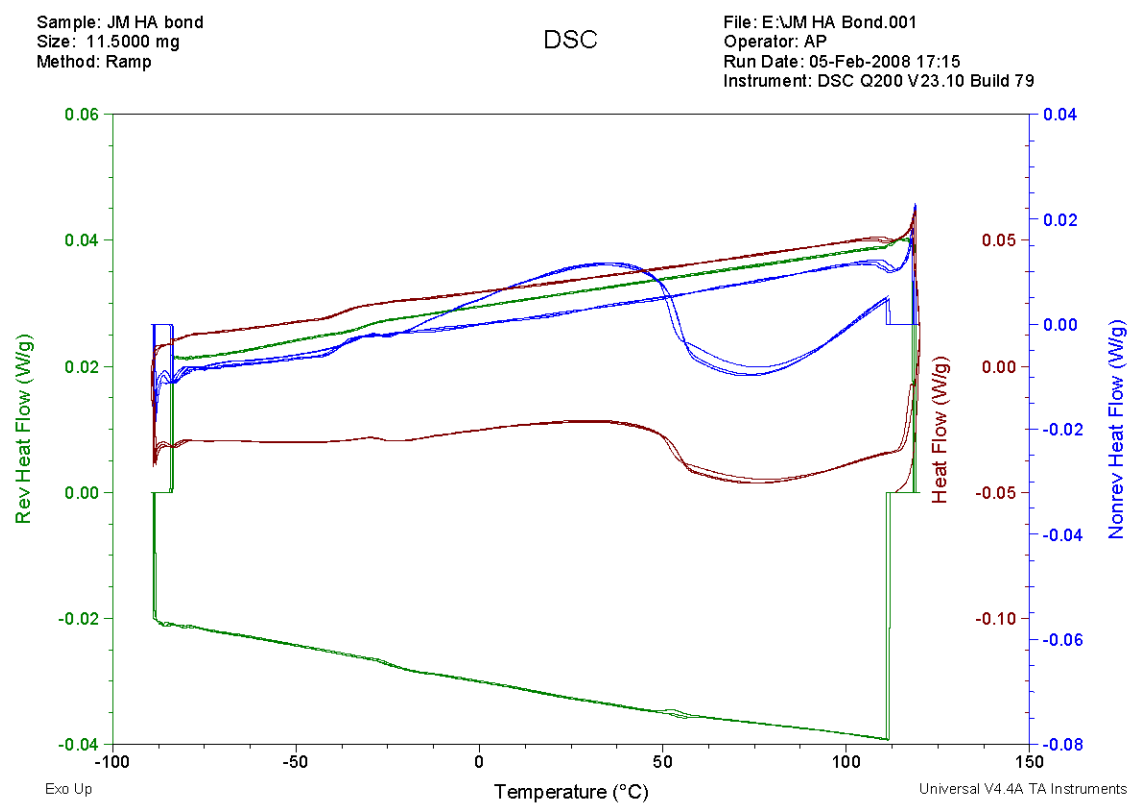


Obr. 9 TMDSC křivky vzorku Pahoee Peat

PŘÍLOHA II



Obr. 10 TMDSC křivky vzorku JM HA

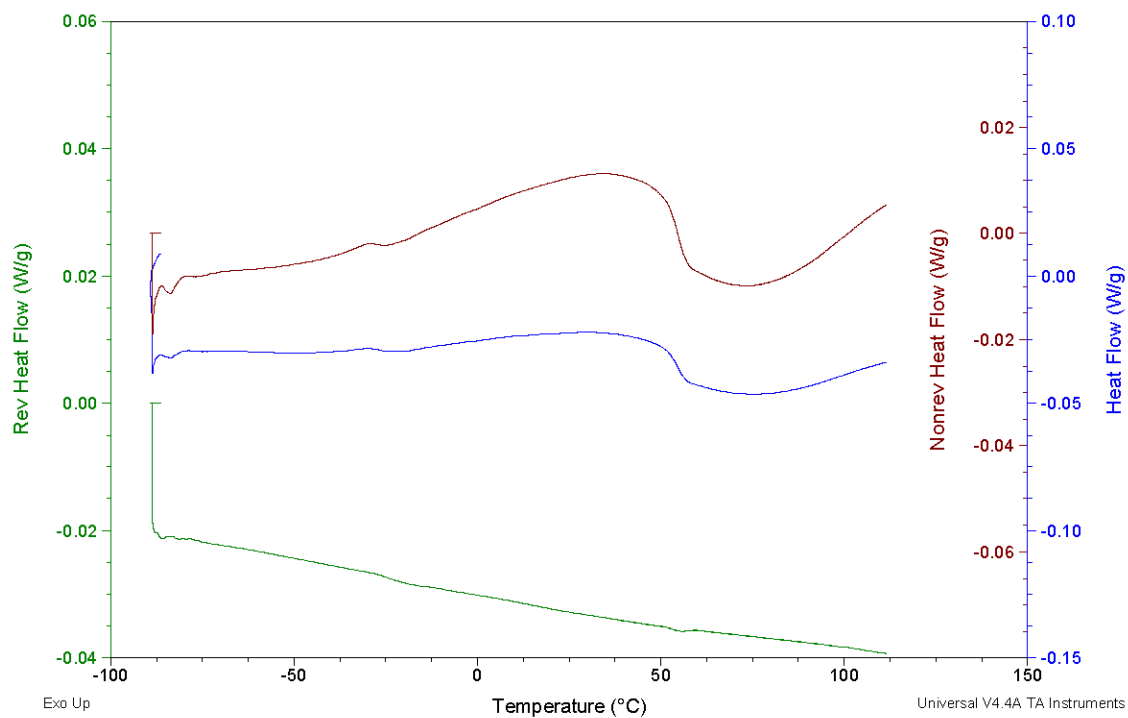


Obr. 11 TMDSC křivky vzorku JM HA bond

Sample: JM HA bond
Size: 11.5000 mg
Method: Ramp

DSC

File: E:\JM HA Bond.001
Operator: AP
Run Date: 05-Feb-2008 17:15
Instrument: DSC Q200 V23.10 Build 79

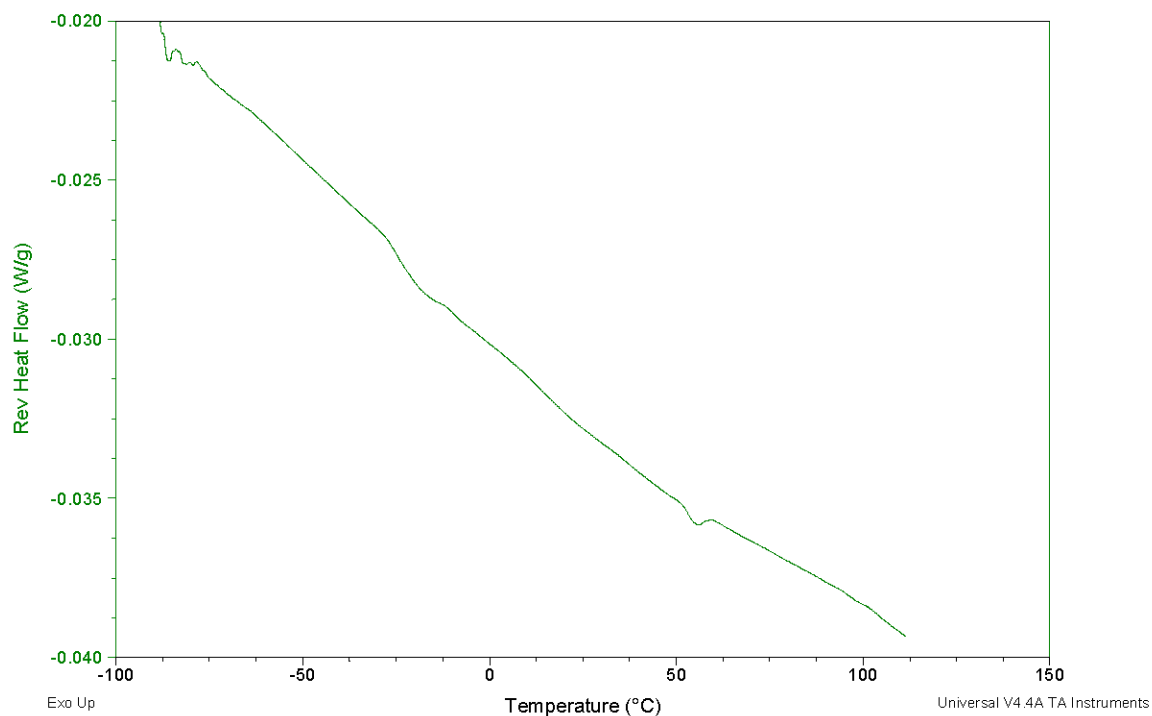


Obr. 12 TMDSC křivky vzorku JM HA bond

Sample: JM HA bond
Size: 11.5000 mg
Method: Ramp

DSC

File: C:\...Desktop\frakce\JM HA Bond.001
Operator: AP
Run Date: 05-Feb-2008 17:15
Instrument: DSC Q200 V23.10 Build 79

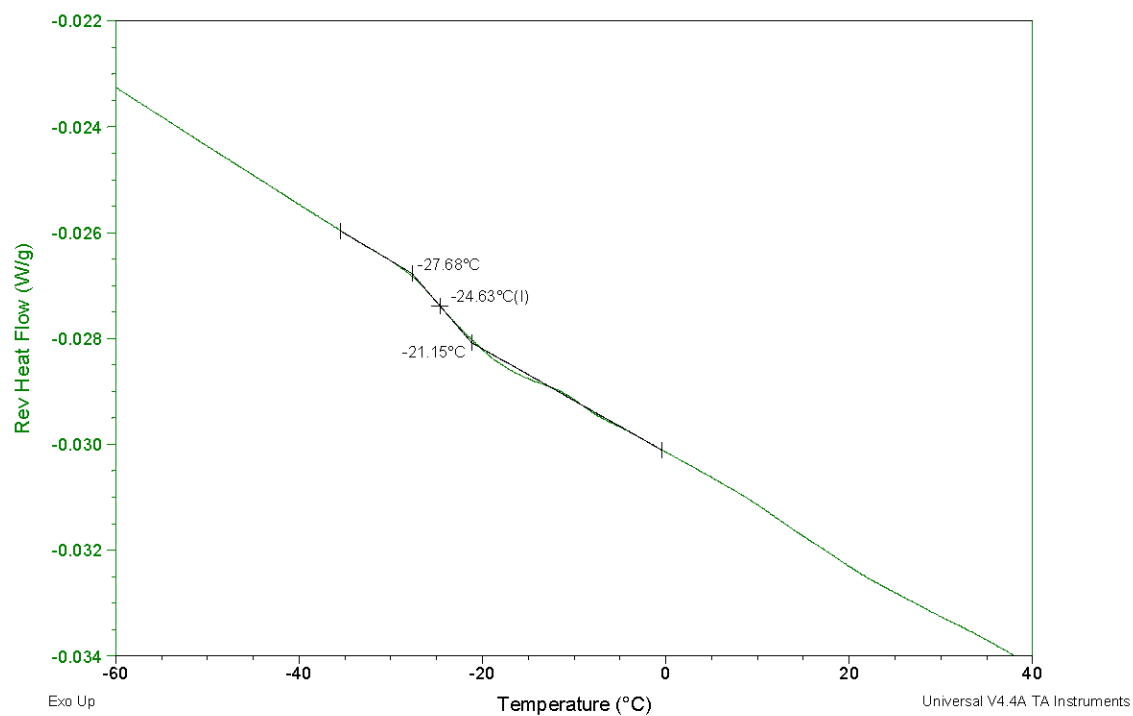


Obr. 13 TMDSC křivky vzorku JM HA bond

Sample: JM HA bond
Size: 11.5000 mg
Method: Ramp

DSC

File: E:\JM HA Bond.001
Operator: AP
Run Date: 05-Feb-2008 17:15
Instrument: DSC Q200 V23.10 Build 79

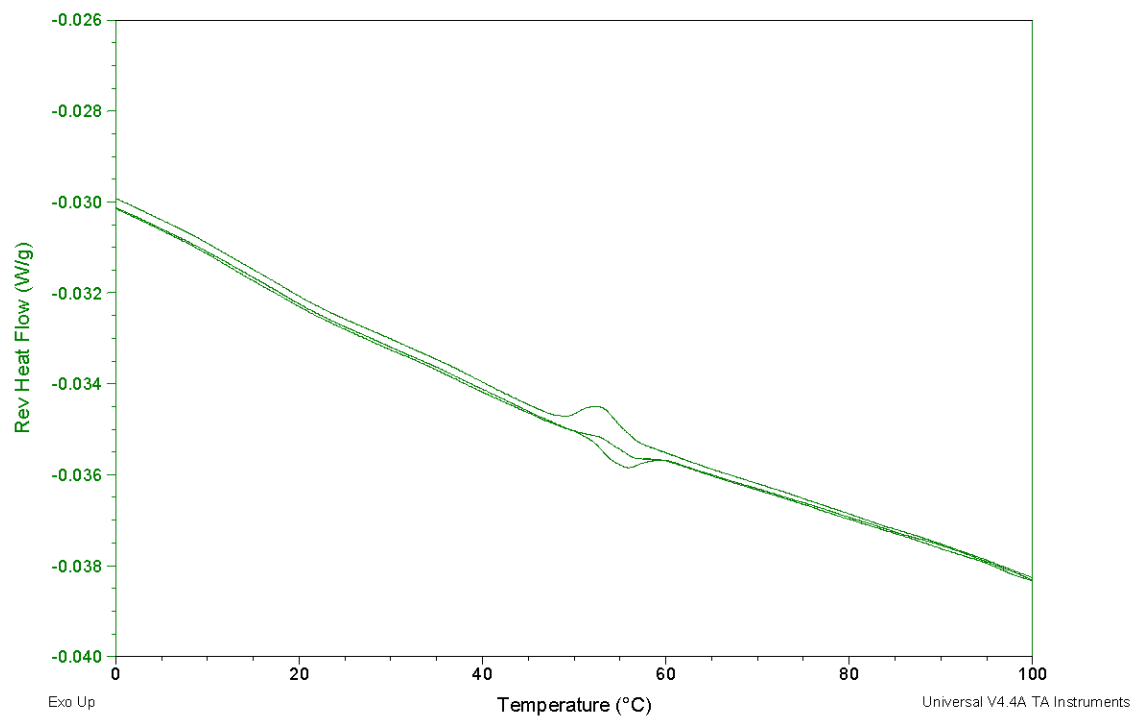


Obr. 14 TMDSC křivky vzorku JM HA bond

Sample: JM HA bond
Size: 11.5000 mg
Method: Ramp

DSC

File: E:\JM HA Bond.001
Operator: AP
Run Date: 05-Feb-2008 17:15
Instrument: DSC Q200 V23.10 Build 79

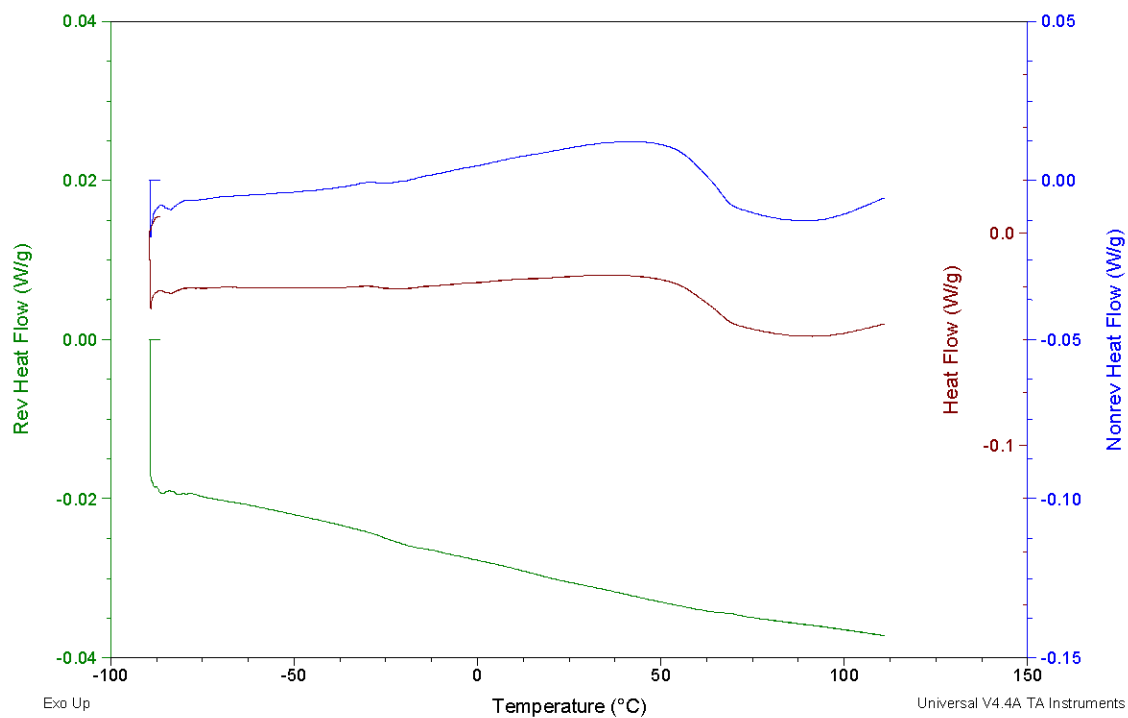


Obr. 15 TMDSC křivky vzorku JM HA bond

Sample: JMHAfree lipids
Size: 11.8900 mg
Method: Ramp
Comment: JM HA free lipids

DSC

File: E:\JMHA free lipids.001
Operator: AP
Run Date: 06-Feb-2008 17:24
Instrument: DSC Q200 V23.10 Build 79

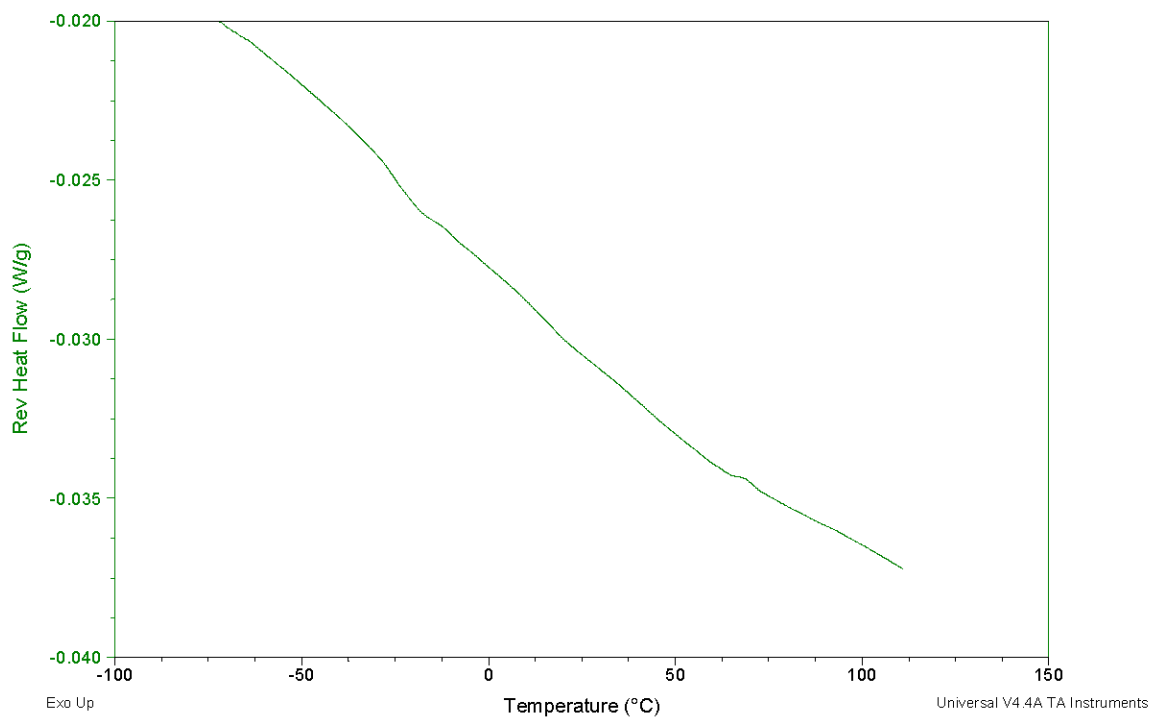


Obr. 16 TMDSC křivky vzorku JM HA free lipids

Sample: JMHAfree lipids
Size: 11.8900 mg
Method: Ramp
Comment: JM HA free lipids

DSC

File: C:\...frakce\JMHA free lipids.001
Operator: AP
Run Date: 06-Feb-2008 17:24
Instrument: DSC Q200 V23.10 Build 79

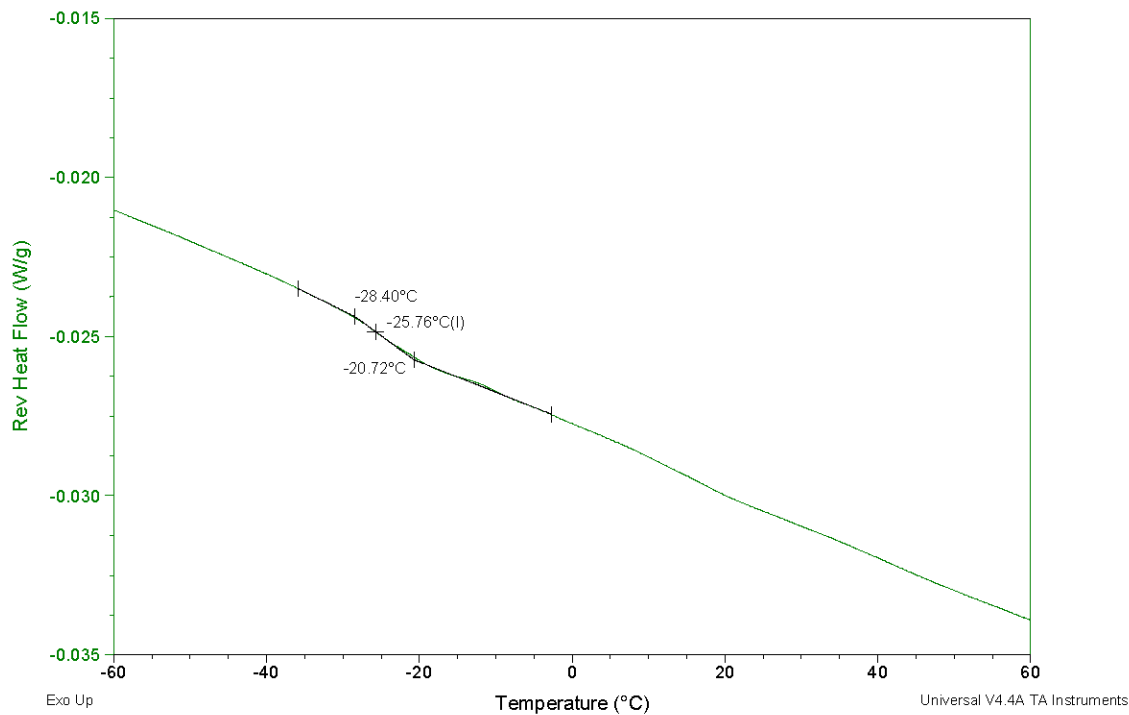


Obr. 17 TMDSC křivky vzorku JM HA free lipids

Sample: JMHAfree lipids
Size: 11.8900 mg
Method: Ramp
Comment: JM HA free lipids

DSC

File: E:\JMHA free lipids.001
Operator: AP
Run Date: 06-Feb-2008 17:24
Instrument: DSC Q200 V23.10 Build 79

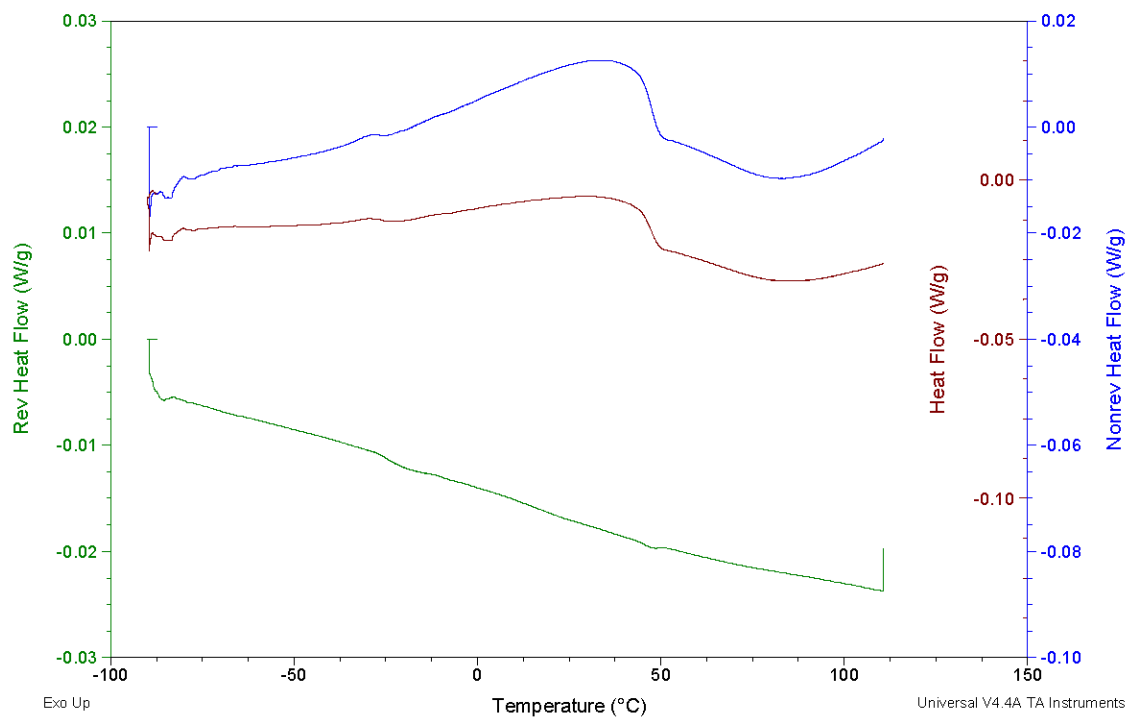


Obr. 18 TMDSC křivky vzorku JM HA free lipids

Sample: JM HA water
Size: 10.5300 mg
Method: Ramp

DSC

File: E:\JMHA water.001
Operator: AP
Run Date: 04-Feb-2008 18:46
Instrument: DSC Q200 V23.10 Build 79

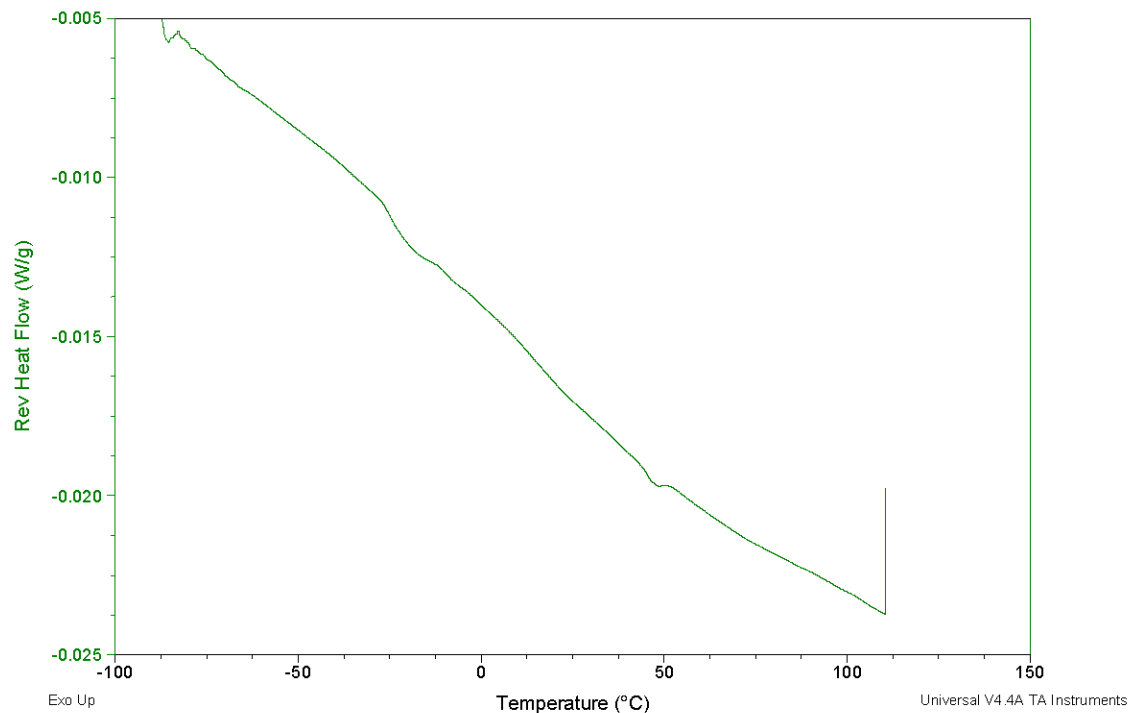


Obr. 19 TMDSC křivky vzorku JM HA water

Sample: JM HA water
Size: 10.5300 mg
Method: Ramp

DSC

File: C:\...Desktop\frakce\JMHA water.001
Operator: AP
Run Date: 04-Feb-2008 18:46
Instrument: DSC Q200 V23.10 Build 79

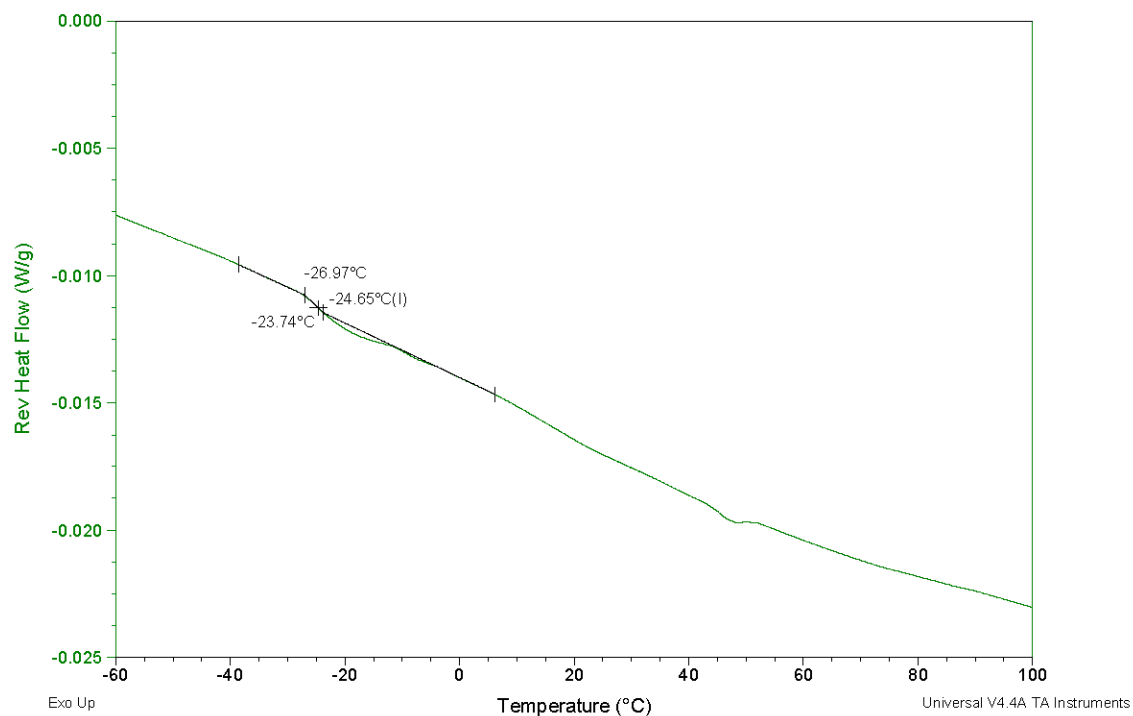


Obr. 20 TMDSC křivky vzorku JM HA water

Sample: JM HA water
Size: 10.5300 mg
Method: Ramp

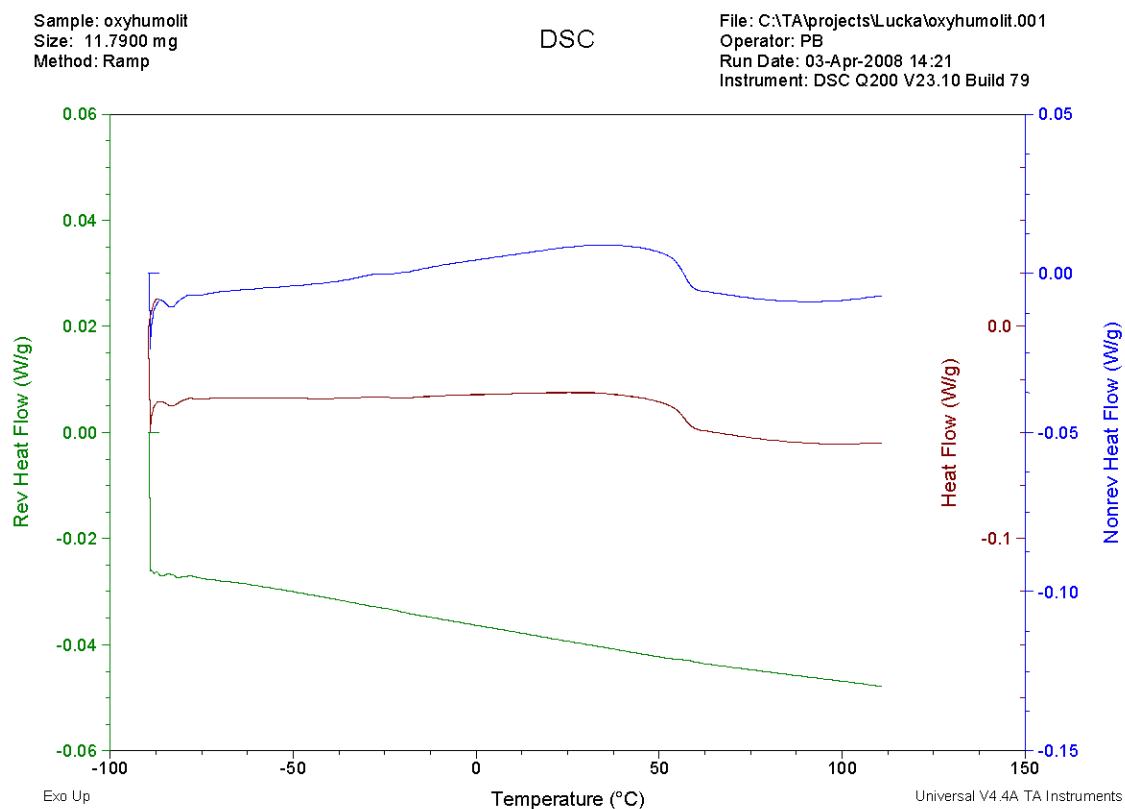
DSC

File: E:\JMHA water.001
Operator: AP
Run Date: 04-Feb-2008 18:46
Instrument: DSC Q200 V23.10 Build 79

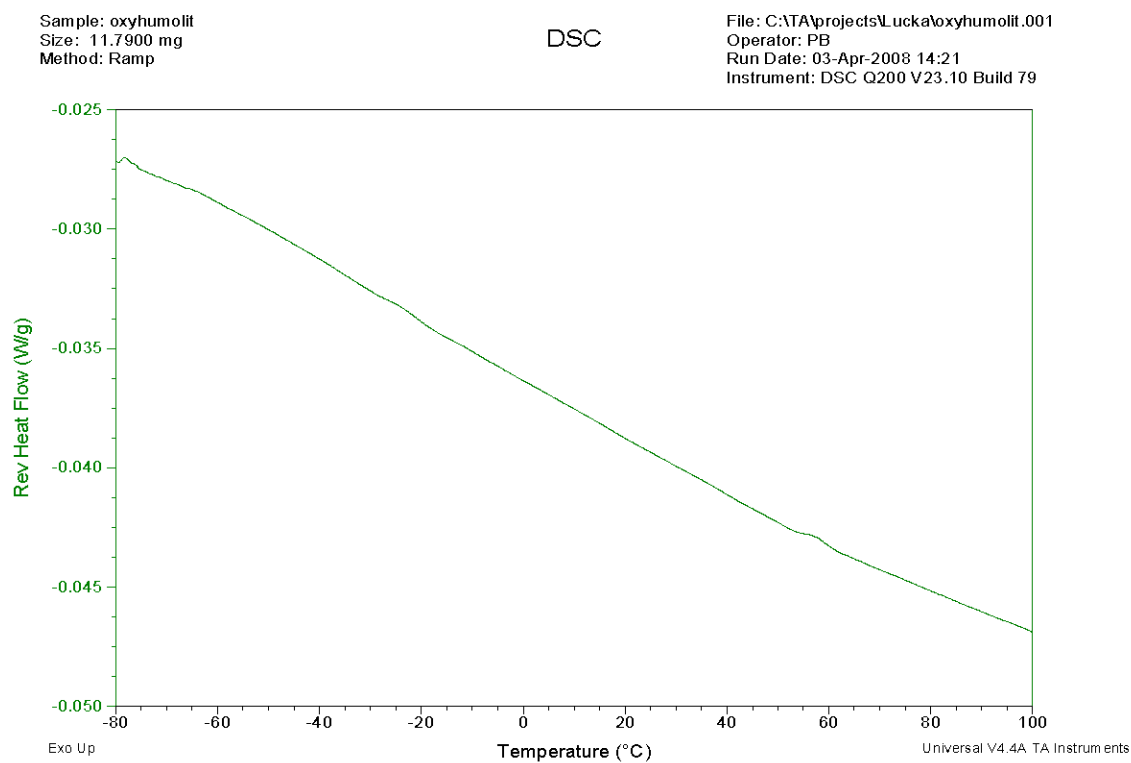


Obr. 21 TMDSC křivky vzorku JM HA water

PŘÍLOHA III



Obr. 22 TMDSC křivky vzorku SC HA

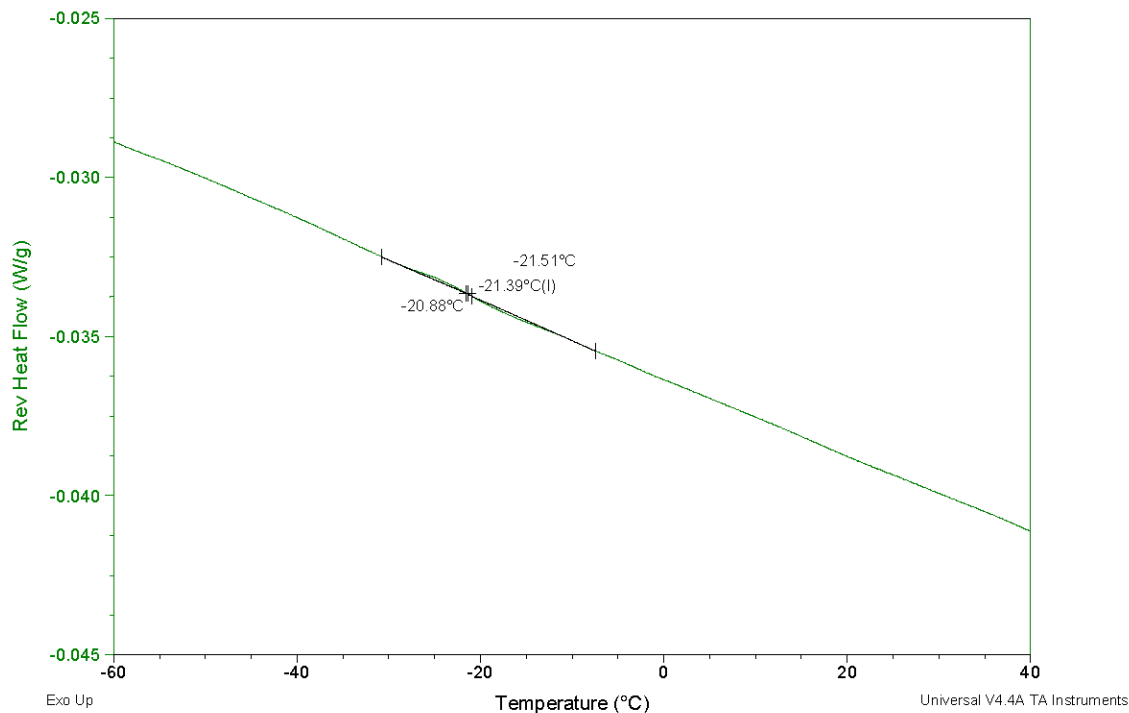


Obr. 23 TMDSC křivky vzorku SC HA

Sample: oxyhumolit
Size: 11.7900 mg
Method: Ramp

DSC

File: C:\TA\projects\Lucka\oxyhumolit.001
Operator: PB
Run Date: 03-Apr-2008 14:21
Instrument: DSC Q200 V23.10 Build 79

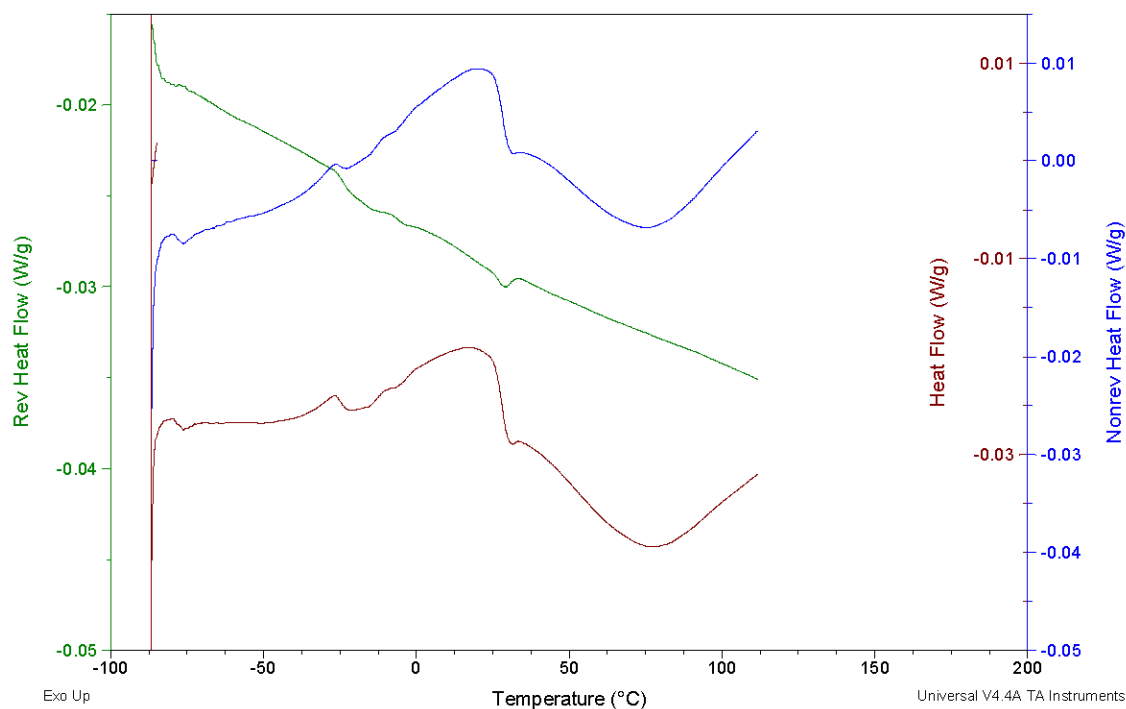


Obr. 24 TMDSC křivky vzorku SC HA

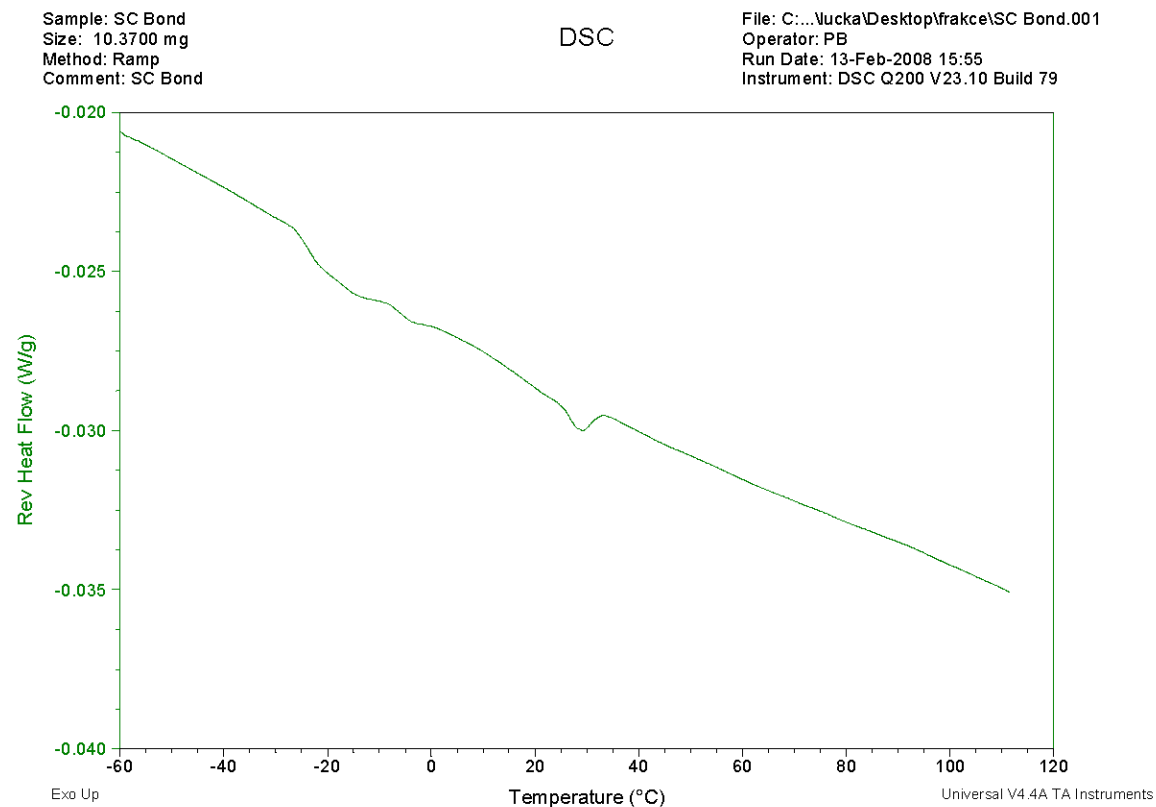
Sample: SC Bond
Size: 10.3700 mg
Method: Ramp
Comment: SC Bond

DSC

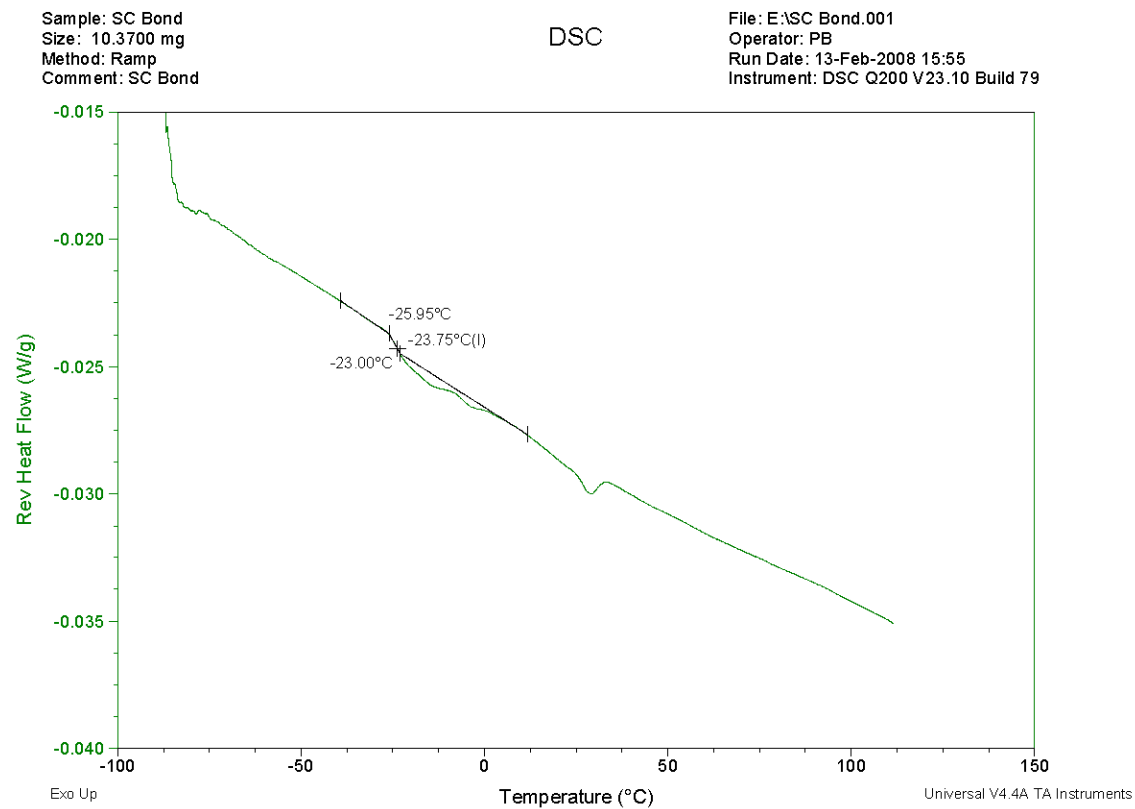
File: E:\SC Bond.001
Operator: PB
Run Date: 13-Feb-2008 15:55
Instrument: DSC Q200 V23.10 Build 79



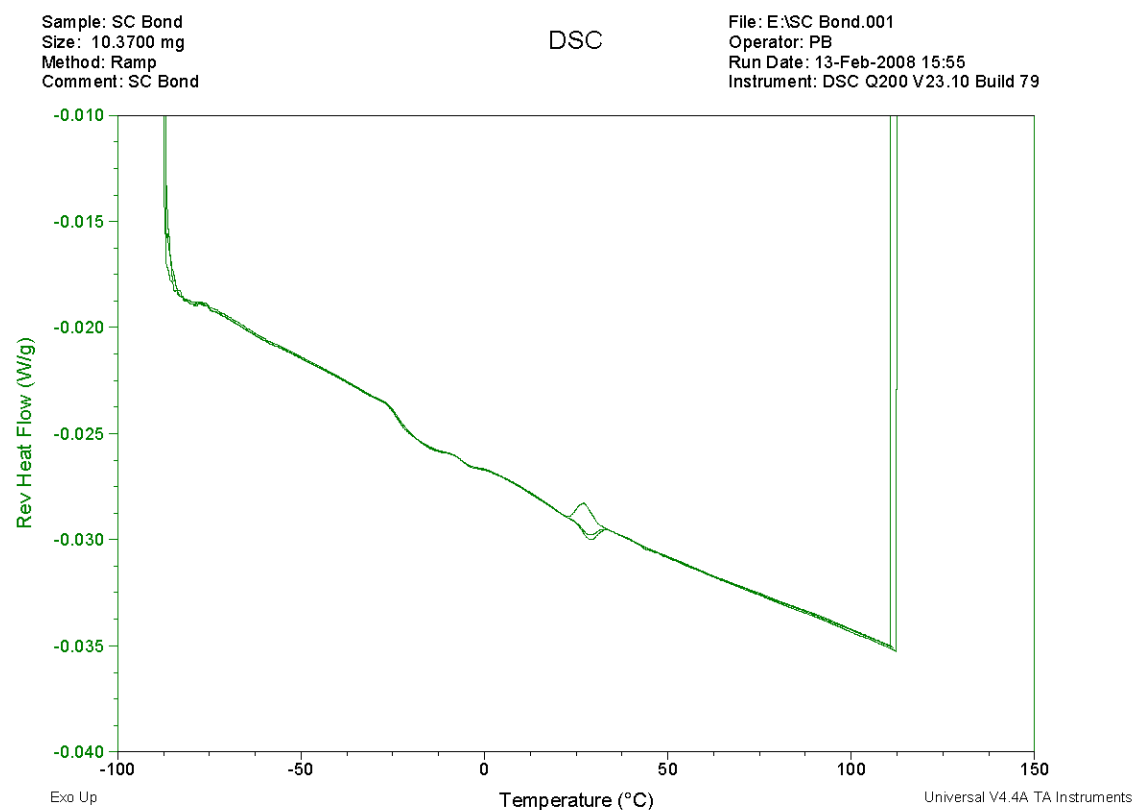
Obr. 25 TMDSC křivky vzorku SC bond



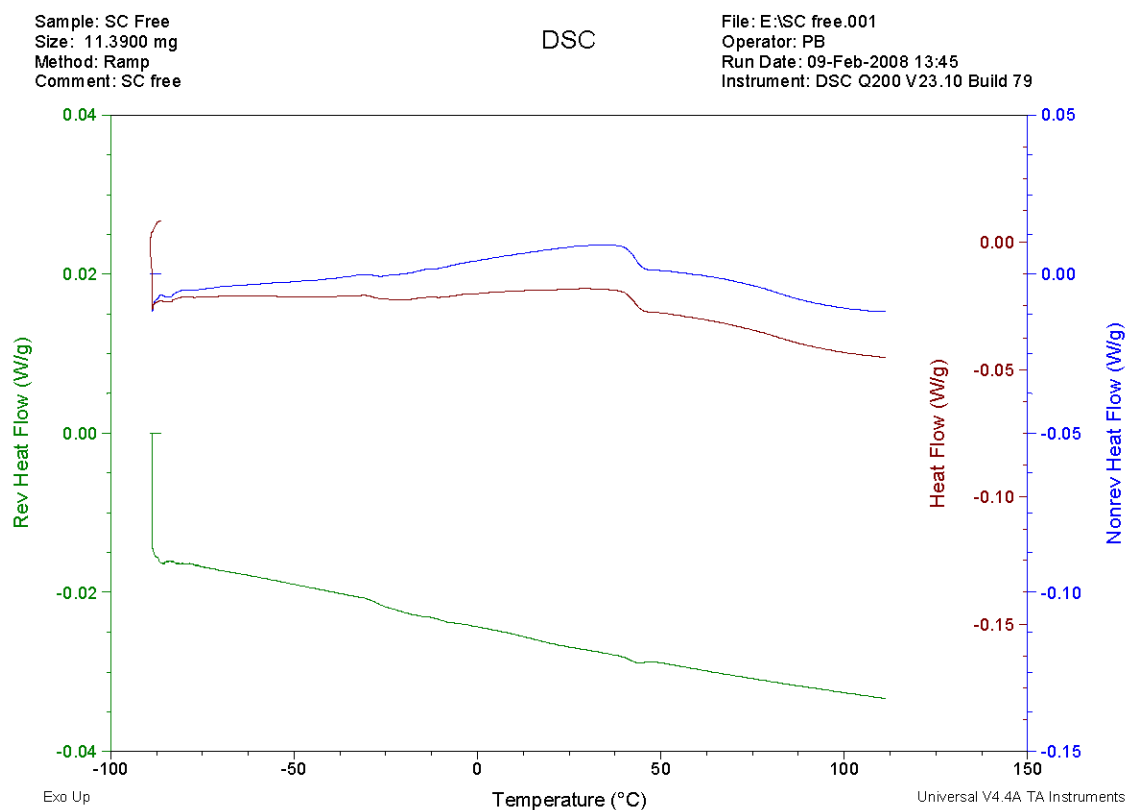
Obr. 26 TMDSC křivky vzorku SC bond



Obr. 27 TMDSC křivky vzorku SC bond



Obr. 28 TMDSC křivky vzorku SC bond

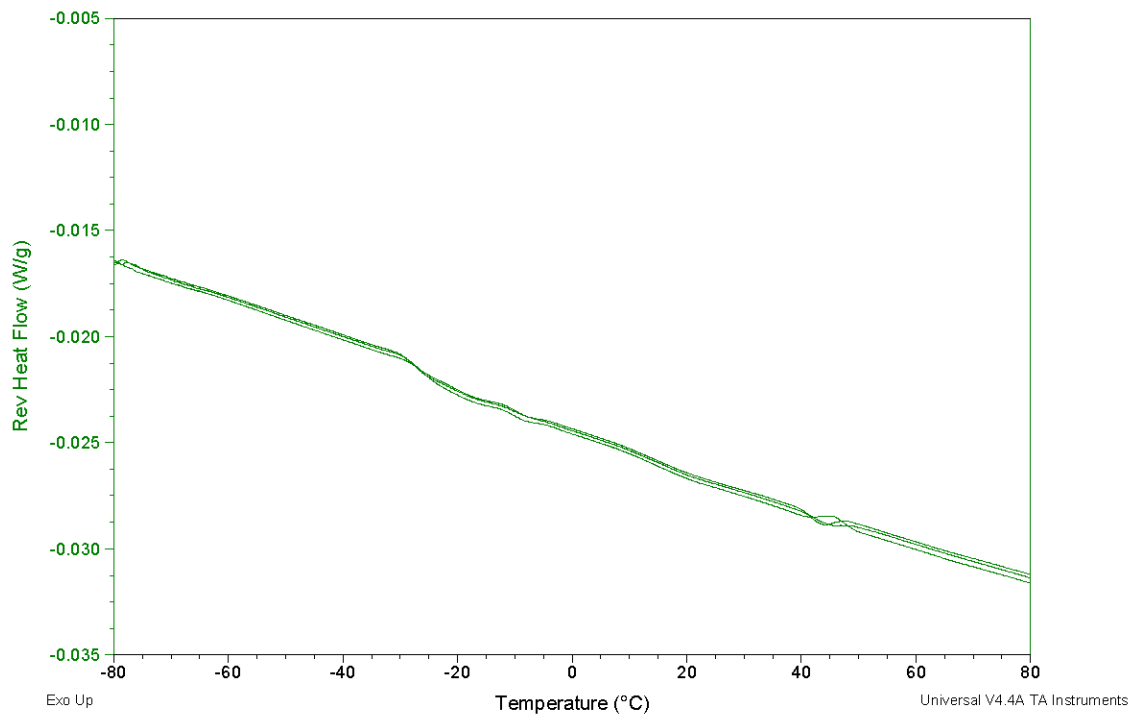


Obr. 29 TMDSC křivky vzorku SC free lipids

Sample: SC Free
Size: 11.3900 mg
Method: Ramp
Comment: SC free

DSC

File: E:\SC free.001
Operator: PB
Run Date: 09-Feb-2008 13:45
Instrument: DSC Q200 V23.10 Build 79

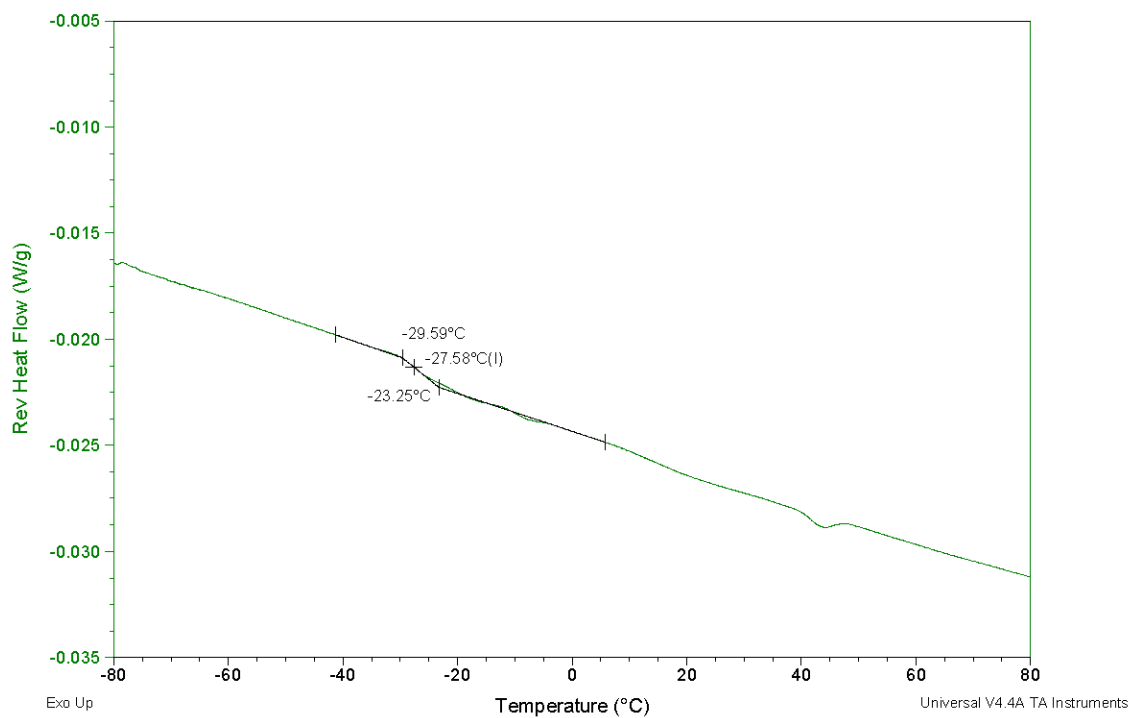


Obr. 30 TMDSC křivky vzorku SC free lipids

Sample: SC Free
Size: 11.3900 mg
Method: Ramp
Comment: SC free

DSC

File: E:\SC free.001
Operator: PB
Run Date: 09-Feb-2008 13:45
Instrument: DSC Q200 V23.10 Build 79

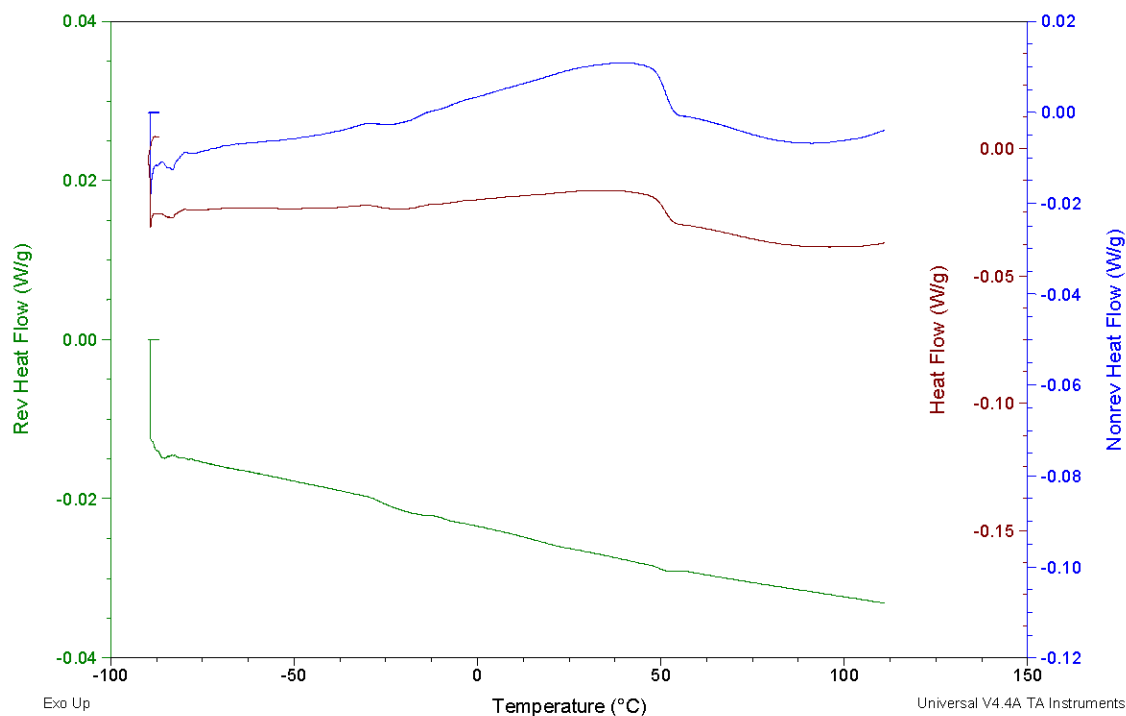


Obr. 31 TMDSC křivky vzorku SC free lipids

Sample: SC water
Size: 11.6300 mg
Method: Ramp
Comment: SC water

DSC

File: E:\SC water.001
Operator: AP
Run Date: 07-Feb-2008 17:06
Instrument: DSC Q200 V23.10 Build 79

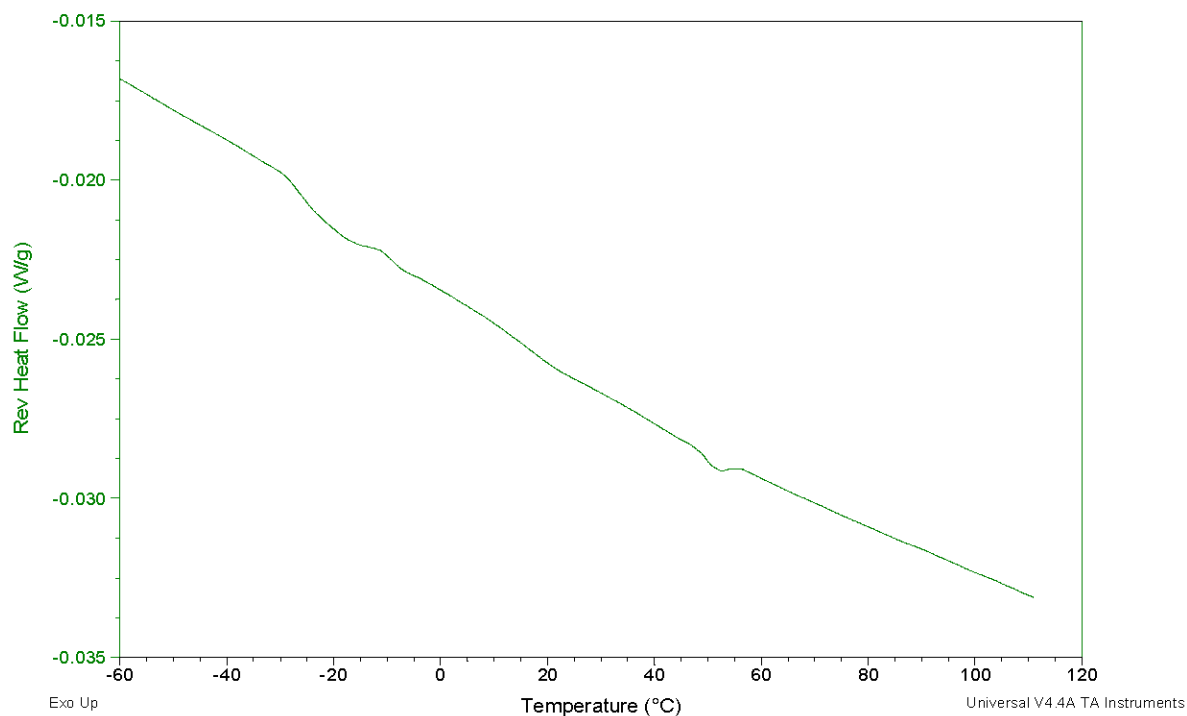


Obr. 32 TMDSC křivky vzorku SC water

Sample: SC water
Size: 11.6300 mg
Method: Ramp
Comment: SC water

DSC

File: C:\...lucka\Desktop\frakce\SC water.001
Operator: AP
Run Date: 07-Feb-2008 17:06
Instrument: DSC Q200 V23.10 Build 79

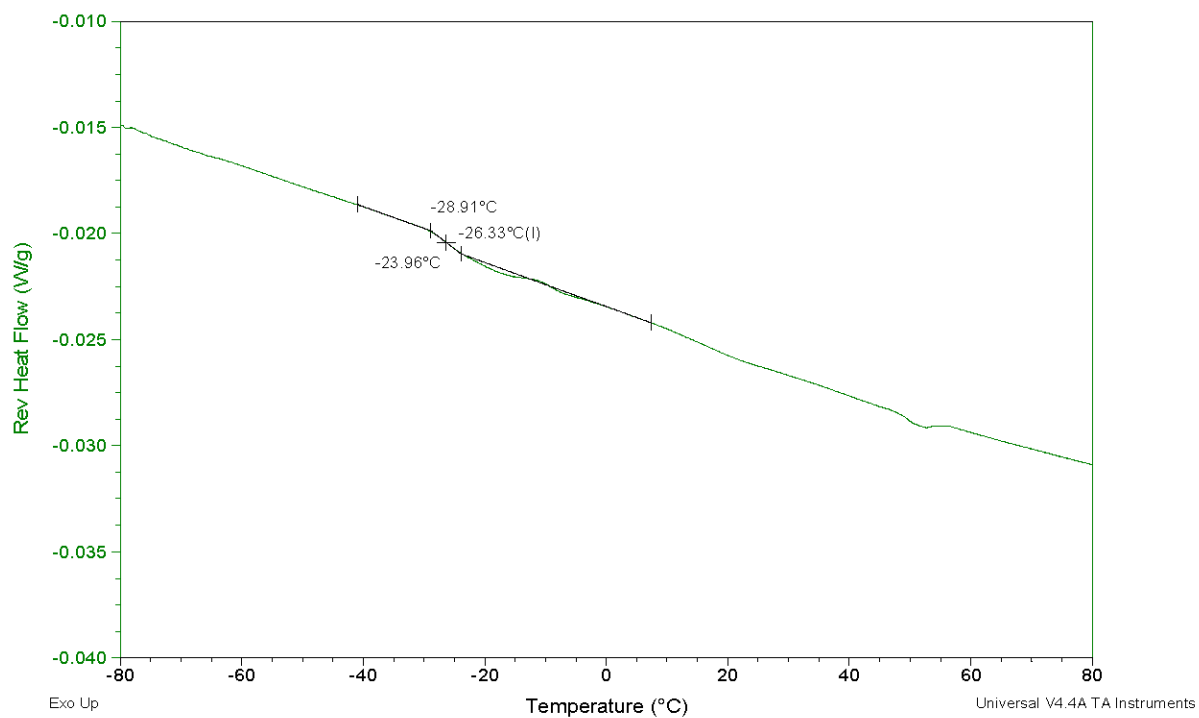


Obr. 33 TMDSC křivky vzorku SC water

Sample: SC water
Size: 11.6300 mg
Method: Ramp
Comment: SC water

DSC

File: E:\SC water.001
Operator: AP
Run Date: 07-Feb-2008 17:06
Instrument: DSC Q200 V23.10 Build 79



Obr. 34 TMDSC křivky vzorku SC water